

N° d'ordre : 133

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3^e cycle Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par

Michel MANGE

Ingénieur-Chimiste F. C. S. L.

Etude structurale des solutions
de Gamma-Hexachlorocyclohexane
dans le méthanol

Soutenue le 12 Mars 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. C. EYRAUD	Président
S. TEICHNER	} Membres du Jury
G. VALLET	
H. BENOIT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

N° d'ordre : 133

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3^e cycle Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par

Michel MANGE

Ingénieur-Chimiste F.C.S.L.

Etude structurale des solutions
de Gamma-Hexachlorocyclohexane
dans le méthanol

Soutenue le 12 Mars 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. C. EYRAUD Président

S. TEICHNER

G. VALLET

H. BENOIT

} Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1965



UNIVERSITE DE LYON

=====

FACULTE DES SCIENCES

=====

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, Henri GAUTHIER.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique

Professeurs (suite)

MM. GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale

Maîtres de Conférences (suite)

MM. MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A mon MAITRE

Monsieur le Professeur Charles EYRAUD

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur du Département de Mécanique
de l'Institut National des Sciences Appliquées
de Lyon

A mes Parents

A ma Femme

A mes Enfants

A mon Frère

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Génie Chimique de Monsieur Ch. EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, Directeur du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Que Monsieur Ch. EYRAUD, qui a dirigé ce travail et bien voulu accepter la Présidence de mon Jury d'examen, trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'attention bienveillante et les encouragements qu'il m'a témoignés.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à la Direction du Laboratoire Central de Recherches de la Société PROGIL pour l'aide matérielle qu'elle m'a accordée, sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Je remercie Monsieur J. NORMAND, Chef du Département Analyses et Mesures et Monsieur J. LEHUREAU, Chef du Département Xylochimie du Laboratoire Central de Recherches de la Société PROGIL, pour les différents documents et produits qu'ils m'ont aimablement fournis.

J'adresse mes remerciements à Monsieur H. BENOIT, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, Directeur-Adjoint du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, à Monsieur S. TEICHNER, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon et à Monsieur G. VALLET, Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Lyon, qui ont bien voulu participer à mon Jury de Thèse.

Que Monsieur A. GUYOT, Maître de Recherches au C.N.R.S., veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en mettant à ma disposition divers appareillages de son Laboratoire.

Je ne saurais oublier Monsieur J. TOURANCHEAU, Chef de Travaux à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, dont l'amicale collaboration a facilité ma tâche.

Que tous mes camarades de Laboratoire puissent trouver ici l'expression de ma sincère amitié.

- INTRODUCTION -

Parmi les nombreux insecticides mis au point ces dernières années, l'hexachlorocyclohexane (HCH) et en particulier l'isomère γ (lindane, gamexane, γ HCH) occupe une place de choix.

Cet insecticide, qui a été reconnu par le Comité des Experts, possède une activité élevée sur l'ensemble des insectes. Il présente l'avantage sur le D.D.T. et les organo-phosphorés de posséder une tension de vapeur élevée qui lui confère une action à distance ne nécessitant pas le contact direct de l'insecte et du produit toxique.

La séparation du γ HCH des autres isomères constitue un problème délicat. Elle a fait l'objet de nombreuses recherches (1) (2) (3) (4) (5) (6). Elle est réalisée en laboratoire soit par extraction sélective à l'aide de différents solvants, soit par chromatographie sur colonne (7) (8) (9) (10) (11). Les séparations industrielles citées sont basées sur la vitesse de cristallisation des isomères dans le méthanol (12) (13) (14).

Considérons les deux stades principaux de la cristallisation spontanée d'un soluté au sein d'une solution :

a) - la formation de "nuclei", ensembles non ordonnés, instables, temporairement associés ou dissociés, d'un petit nombre de molécules -

b) - la transformation des "nuclei" en "germes cristallins", cristaux microscopiques possédant par définition une structure stable et ordonnée. Le dépôt des molécules du soluté sur ces germes provoque la formation de cristaux macroscopiques dont la taille croît au cours du temps.

L'objet de notre travail est l'étude de l'évolution des solutions du γ HCH et plus particulièrement des interactions soluté/solvant ou soluté/soluté susceptibles de créer des hétérogénéités au sein de ces solutions, favorisant la formation des "nuclei" et la cristallisation ultérieure du γ HCH. Nous ne connaissons encore aucune recherche fondamentale effectuée en ce sens.

La diffusion brownienne de translation qui résulte directement du mouvement thermique des molécules constitue une méthode de choix pour l'étude du comportement de ces molécules en solution. Elle nous a permis de préciser, en fonction de la température et de la concentration, le comportement des molécules du γ HCH en solution dans le méthanol.

Pour donner une interprétation aussi complète que possible des résultats de la diffusion, nous avons évalué les masses volumiques, les viscosités des solutions, ainsi que les coefficients d'activité du γ HCH.

Le plan adopté est le suivant :

Chapitre I - Produits utilisés. Revue bibliographique des propriétés physiques, structures cristallographiques, structures moléculaires du γ HCH et de divers isomères.

Chapitre II - Théories de la diffusion.

Chapitre III - Techniques expérimentales.

Chapitre IV - Résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Chapitre V - Conclusion.

- Chapitre I -

A - Produits utilisés.

B - Revue bibliographique des propriétés physiques,
structures cristallographiques, structures
moléculaires du γ HCH et de divers isomères.

A - PRODUITS UTILISES -

1 - Le méthanol employé est un produit MERK, dont nous avons déterminé la masse volumique ρ_0 , l'indice de réfraction n_{OD} et la viscosité η_0 à 25° C. Les résultats obtenus et quelques données de la littérature concernant le produit pur sont consignés dans le tableau I.

- TABLEAU I -

	Résultats expérimentaux	Données de la littérature
$\rho_0 \text{ g. (cm}^3\text{)}^{-1}$	0,7864	0,7866 (15)
n_{OD}	1,326 ₅	1,3266 (15)
$\eta_0 \times 10^3 \text{ poise}$	5,45	5,47 (16) 5,44 (15)

2 - Le γ HCH a été préparé et purifié par la Société PROGIL. Les propriétés physiques sont données au paragraphe B_I.

B - PROPRIETES PHYSIQUES, STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES, STRUCTURES MOLECULAIRES DU γ HCH ET DE DIVERS ISOMERES -I - PROPRIETES PHYSIQUES -

Parmi les sept isomères connus de l'HCH, cinq d'entre eux : les isomères α , β , γ , δ , ϵ ont été isolés à partir de l'HCH (7); les deux autres : les isomères η et θ ont été préparés à partir de certains isomères du tétrachlorocyclohexane (17). Ils se présentent tous sous la forme de cristaux blancs, inodores lorsqu'ils sont purs.

Les proportions pondérales des isomères varient suivant les modes de chloration du benzène. Le tableau 2 indique le poids de chaque isomère pour 100 g d'HCH.

- TABLEAU 2 -

α	β	γ	δ	ϵ	
70	5	15	10	1,5	(19)
55	14	12	8	3-4	(20)
58	7,5	16,9	13,5	4,1	(21)
57	11	18	17		
70	0	16	15		
64	4	19	19		(22)
54	9	21	16		

KANDA (18) a calculé les proportions théoriques de huit isomères :

- TABLEAU 3 -

Isomères	α	β	γ	δ	ϵ	η	θ	i
g/100 g HCH	53,3	5,0	15,4	16,0	3,6	5,4	1,4	0,004

Points de fusion -

Les résultats empruntés à MICHEL (23) sont consignés dans le tableau 4.

- TABLEAU 4 -

Isomères	Points de fusion en °C				
	Auteurs français	Auteurs anglais	DAASCH	VANDER LINDEN	NAKAJIMA
α	158	158	155,6	158	156-157
β	310-312	309	196-210	200	303
γ	112-113	112,5	111-112	108-111	112-112,5
δ	136-137	138-139	136	129-132	136-137
ϵ					212-215

D'après KOFLER (24) l'isomère γ fond à 146° C alors que d'après KOLKA (17) l'isomère θ se sublime.

Solubilités -

Les solubilités des isomères α , β , γ , δ étudiées par SLADE (25) et PHILLIPS (26) sont indiquées en détail dans le Handbook of Toxicology Insecticides (27). Le tableau 5 donne les solubilités des isomères α , β , γ , δ , en grammes pour 100 g de solution et à 20° C dans quelques solvants organiques usuels.

- TABLEAU 5 -

Isomères	α	β	γ	δ
Solvants				
Acétate d'éthyle	12,7	6,9	35,7	58,5
Acétone	13,9	10,3	43,5	71,1
Acide acétique	4,2	1,0	12,8	25,6
Alcool éthylique	1,8	1,1	6,4	24,3
Alcool méthylique	2,3	1,6	7,4	27,3
Benzène	9,9	1,9	28,9	41,1
Chloroforme	6,3	0,3	24,0	13,7
Cyclohexane	1,4	0,8	4,6	2,7
Dioxane	33,6	7,8	31,4	58,9
Ether	6,2	1,8	20,8	35,4
Tétrachlorure de carbone	1,8	0,3	6,7	3,6
Trichloréthylène	3,7	0,3	14,7	7,6
Eau distillée (p.p.m)	10	5	10	10

Le tableau 5 bis donne les solubilités du γ HCH dans le méthanol en fonction de la température. (14)

- TABLEAU 5 bis -

Température(°C):	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Solubilités (g. pour 100 ml de méthanol)	5,8	6,0	6,4	7,0	7,9	9,2	10,8	12,7	15,1

Masses volumiques :

Les valeurs des masses volumiques déterminées par LORETAN (28) sont consignées dans le tableau 6.

- TABLEAU 6 -

Isomères	α	β	γ	δ
Masses volumiques $\text{g. (cm}^3\text{)}^{-1}$	1,86	1,89	1,85	1,85

Tensions de vapeur :

Les tensions de vapeur données par SLADE (25) figurent dans le tableau 7.

- TABLEAU 7 -

Isomères	Tensions de vapeur en mm de Hg		
	20° C	40° C	60° C
α	0,02	0,06	0,33
β	0,005	0,17	0,58
γ	0,03	0,14	0,48
δ	0,02	0,09	0,34

Moments dipolaires -

La détermination des moments dipolaires des isomères de 1'HCH a fait l'objet de nombreux travaux.

Nous retenons les résultats les plus récents dûs à LIND (29), dans le tableau 8. (Les moments dipôlares sont en Debye)

- TABLEAU 8 -

Isomères	μ (calculés)	μ Exp. (benzène)	μ Exp. (dioxane)
α	3,2	2,14	2,30
β	0	0,34	0,46
γ	4,6	2,84	3,00
δ	3,2	2,24	2,32
ϵ	0	0,43	0,45

Pouvoirs rotatoires spécifiques -

Le tableau 9 indique les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques en degrés angulaires, déterminées par CRISTOL, dans l'éther (30).

- TABLEAU 9 -

Isomères	α	γ	δ
Pouv. Rot. Spéc.	-14,6	-0,1	-1,3

Indices de réfraction -

Les indices de réfraction moyens par rapport à l'air et pour la raie D du sodium ont été mesurés par LORETAN (28). Les résultats sont consignés dans le tableau 10.

- TABLEAU 10 -

Isomères	α	β	γ	δ
n_D	1,62	1,64	1,64	1,63

II - STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES -

Les résultats réunis dans le tableau 11 sont dûs à LORETAN (28), KOFER (24), KAUFER (20), NORMAN (31).

- TABLEAU 11 -

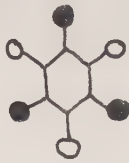
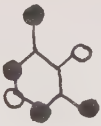
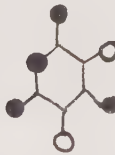
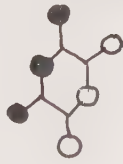
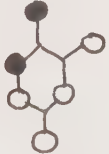
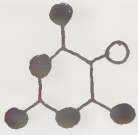
Isomères		α	β	γ	δ	ϵ	
Systèmes cristallins		Mono-clinique	Cubique	Mono-clinique	Mono-clinique	Hexagonal	Mono-clinique
Para- mètres	a Å	12,9	10,1	15,2	13,9	13,9	7,0
ato- miques	b Å	12,8		10,2	8,7		11,8
	c Å	6,6		13,8	17,7	11,9	6,8
	β degrés angulaires	111 1/4		109 1/4	106 1/2		112
Nombre de molé- cules par mailles Z		4	4	8	8	8	2

III - STRUCTURES MOLECULAIRES -

Les résultats de LIND (29), MORINO (32), ORLOFF (33), NORMAN (31), KOLKA (17), VAN VLOTEN (34), sont indiqués dans le tableau 12 emprunté à RIEMSCHEIDER (35) :

- la lettre e indique un atome de chlore en position équatoriale
- la lettre a indique un atome de chlore en position axiale
- le symbole ○ désigne un atome de chlore en position équatoriale ou axiale au-dessous du plan moyen de l'anneau cyclohexanique
- le symbole ● désigne un atome de chlore en position équatoriale ou axiale au-dessus du plan moyen de l'anneau cyclohexanique

- TABLEAU 12 -

Isomères	Schéma de la molécule projetée orthogonalement sur un plan parallèle au plan moyen de l'anneau cyclohexanique	Configuration moléculaire
α		1e 2e 3e 4e 5a 6a
β		1e 2e 3e 4e 5e 6e
γ		1e 2e 3e 4a 5a 6a
δ		1e 2e 3e 4e 5e 6a
ϵ		1e 2e 3a 4e 5e 6a
η		1e 2e 3a 4e 5a 6a
θ		1e 2e 3e 4a 5e 6a

Remarque -

Un certain nombre de caractéristiques physiques citées dans ce chapitre n'ont pas été utilisées dans l'étude qui suit. Nous avons cependant cru bon de ne pas les omettre dans notre bibliographie pour faciliter des recherches ultérieures sur la base de nos résultats.

- Chapitre II -

- Théories de la diffusion -

THEORIES DE LA DIFFUSION -

Définitions :

I- La diffusion est un processus par lequel les molécules d'un liquide ou d'un soluté se dispersent ou se mélangent sous l'effet de l'agitation thermique. Elle conduit un système à l'équilibre thermodynamique et est accompagnée d'une diminution d'énergie libre si elle se produit de façon isotherme.

La diffusion se produit, en général, chaque fois qu'il existe au sein d'un système un gradient de concentration non compensé par une action extérieure telle par exemple qu'une force de gravitation. Ce gradient de concentration intervient dans les lois fondamentales qui régissent la diffusion.

2- Coefficient de diffusion - Lois de FICK :

La première étude raisonnée de la diffusion a été donnée par FICK (36). L'hypothèse fondamentale avancée par cet auteur est que la diffusion d'un corps pur obéit à des lois de même forme que celles qui régissent la propagation de la chaleur dans un conducteur.

La notion de coefficient de diffusion est ainsi introduite de façon traditionnelle en admettant que le flux J à travers une surface unitaire est proportionnel au gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$ du corps dissous. Si la diffusion est monodimensionnelle et se produit dans un milieu infini (cas de la diffusion dite " libre"),

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

D est appelé " coefficient de diffusion " et parfois " constante de diffusion " .

L'expression (1) traduit la première loi de FICK. Le signe - provient du fait que la diffusion se produit dans le sens de la région la plus concentrée à la moins concentrée. D'autre part,

D est considéré comme constant pour un système donné.

Pour l'analyse mathématique de la diffusion en régime variable, il est commode d'utiliser l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

L'équation (2) traduit la seconde loi de FICK. Si t est mesuré en secondes, x en centimètres, le coefficient de diffusion D est mesuré en $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

3- Autodiffusion, diffusion propre, self-diffusion -

Lorsque la concentration est la même en tous les points du système, il n'y a plus de gradient de concentration et on n'observe plus de diffusion au sens chimique du terme. Nous sommes alors dans le cas de la diffusion en milieu chimiquement homogène. Cependant, l'équilibre statistique réalisé n'empêche pas les molécules de se déplacer de telle façon que leurs mouvements satisfassent aux équations d'EINSTEIN (40) qui rendent compte de l'agitation brownienne. Pour suivre la marche d'un ensemble de molécules, il est alors nécessaire de les marquer à l'aide d'un isotope radioactif convenablement choisi. Le gradient de concentration globale étant nul, c'est le gradient des particules marquées qui satisfait aux lois de FICK.

Suivant les cas, la diffusion en milieu chimiquement homogène porte des noms différents : on appelle "autodiffusion" la diffusion d'un corps pur dans lui-même. Si les molécules diffusent dans un milieu homogène différent d'elles-mêmes, on parle généralement de "diffusion propre". Les Anglo-saxons et certains auteurs français emploient le terme de "self-diffusion" pour désigner aussi bien l' "autodiffusion" que la "diffusion propre".

Théories de la diffusion -

Depuis FICK, de nombreuses théories ont été proposées pour relier le coefficient de diffusion D aux grandeurs fondamentales du système. Alors que les théories de la diffusion élaborées pour les solides et les gaz sont satisfaisantes, la théorie de la diffusion dans les liquides présente de grandes difficultés en l'absence d'un modèle correct de l'état liquide. Les théories récentes de BORN (37), YANG (38) et KIRKWOOD (39) ne sont pas, jusqu'à maintenant, susceptibles d'applications pratiques.

Les interprétations généralement admises du phénomène de diffusion sont de deux types : l'un de caractère cinétique, l'autre de caractère thermodynamique.

A - Interprétations cinétiques de la diffusion -

Les deux théories fondamentales sont celles d'EINSTEIN (40), lorsque les molécules du soluté sont grandes par rapport à celles du milieu dans lequel elles diffusent, et d'EYRING (41), lorsque les molécules du soluté et celles du solvant sont du même ordre de grandeur, et plus spécialement dans le cas de la self-diffusion. Nous verrons par la suite plus en détail leurs domaines d'application respectifs.

D'autres résultats plus récents ont été donnés par divers auteurs (42, 43, 44, 45). Ceux-ci reprennent les idées d'EYRING et ne considèrent que le cas de la self-diffusion. Nos résultats expérimentaux sont comparés à ceux prévus par les théories d'EINSTEIN et d'EYRING.

I - Théorie d'EINSTEIN -

Le phénomène de diffusion constitue un des aspects macroscopiques du mouvement brownien dont la théorie a été établie par EINSTEIN (40). Soit une molécule située au temps t à l'abs-

cisse x du système. Comme elle est soumise aux chocs des molécules du solvant, elle se trouve au temps $t + \tau$ en un point d'abscisse $x + \xi$. Le déplacement ξ est distribué autour de la va-leur 0 suivant une loi de GAUSS avec un écart quadratique moyen σ^2 . L'expression de la constante de diffusion est $D = \frac{\sigma^2}{2\tau}$ (3). Si nous écrivons l'équation du mouvement de la molécule du soluté à l'intérieur du solvant, en intégrant entre t et $t + \tau$ il vient :

$$\overline{\sigma^2} = \frac{2 R T}{N f_0} \tau \quad (4)$$

f_0 désigne le coefficient de friction, c'est-à-dire la force de frottement exercée par le solvant sur une molécule qui se déplace avec la vitesse unité. Les autres lettres ont leur signification habituelle. La comparaison des expressions (3) et (4) donne :

$$D = \frac{R T}{N f_0} = \frac{k T}{f_0} \quad (5)$$

La relation (5) est l'expression générale de la constante de diffusion d'une molécule supposée seule au sein d'un solvant (c'est-à-dire sans interaction avec les autres molécules du soluté).

Dans le cas où les molécules du soluté sont grandes par rapport à celles du solvant et si le solvant s'étend à l'infini, STOCKES (46) exprime f_0 de la manière suivante :

$$\begin{aligned} f_0 &= 6 \pi \eta r \quad (6) \quad \text{avec} \\ \eta &= \text{viscosité du milieu} \\ r &= \text{rayon de la molécule assimilée à une sphère} \end{aligned}$$

La relation (5) devient :

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta r} \quad (7)$$

L'expression (7) traduit la loi de STOCKES-EINSTEIN.

Nous n'avons pas envisagé d'autre modèle que la sphère. Cette hypothèse est justifiée par la structure des entités diffusantes.

II - Théorie d'EYRING -

De même qu'EINSTEIN, EYRING (41) suppose que la diffusion a pour origine le mouvement Brownien et considère le flux de diffusion comme une conséquence statistique.

Les variations du coefficient de diffusion avec la température sont presque toujours représentées par une fonction exponentielle de la forme : (59)

$$D = A_D \exp - \frac{\Delta E_D}{R T} \quad (8)$$

avec ΔE_D : énergie d'activation de diffusion.

A_D : constante.

La variation de la viscosité η d'un liquide, avec la température, a été donnée par GUZMAN (47) :

$$\eta = A_V \exp + \frac{\Delta E_V}{R T} \quad (9)$$

avec ΔE_V : énergie d'activation d'écoulement visqueux.

A_V : constante.

Etant donnée l'analogie entre les formules (8) et (9), EYRING a supposé que le mécanisme élémentaire régissant les deux phénomènes est de même nature. Cet auteur applique à la diffusion sa théorie de la viscosité basée sur le modèle de FRENKEL de l'état liquide (48). Cet auteur admet qu'il existe dans les liquides des régions microscopiques ordonnées. L'ordre à courte distance entraîne l'existence de "lacunes" ou "trous moléculaires" répartis au hasard au sein du liquide. EYRING attribue à la molécule un "volume libre" dans lequel elle peut se déplacer avec une énergie

potentielle constante et suivre la loi des gaz parfaits. Lorsque cette molécule possède une énergie suffisante, elle peut sauter dans une "lacune" voisine ou "cage" inoccupée. Elle franchit alors une barrière de potentiel à une fréquence donnée par la théorie des vitesses absolues des réactions. En d'autres termes, EYRING admet que le processus élémentaire, qui régit à la fois la diffusion et la viscosité, est le passage d'une molécule d'une position d'équilibre à une autre par franchissement d'une barrière de potentiel. Ce saut activé a une longueur qui dépend à la fois de la taille des molécules du solvant et de celles du soluté.

Les résultats obtenus par EYRING sont les suivants :

Si : K est la constante de vitesse caractéristique donnée par la théorie des vitesses absolues

λ est la distance moyenne entre deux positions d'équilibre de la molécule

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sont les distances entre les molécules dans trois directions orthogonales entre elles avec λ_3 parallèle à la direction de l'écoulement,

EYRING (49) montre que :

$$\eta = \frac{\lambda_1 k T}{\lambda_2 \lambda_3 \lambda^2 K} \quad (10)$$

En considérant la fluidité $\Phi = \frac{1}{\eta}$ l'expression (10) devient :

$$\Phi = \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda^2 K}{\lambda_1 k T} \quad (11)$$

Ainsi que l'a démontré LANGMUIR (55) le coefficient de diffusion D est donné par :

$$D = \lambda^2 K \quad (12)$$

En comparant les expressions (10), (11), (12) il vient:

$$D = \frac{\lambda_1 k T}{\lambda_2 \lambda_3 \eta} \quad (13) \quad \text{ou} \quad D = \frac{\Phi \lambda_1 k T}{\lambda_2 \lambda_3} \quad (14)$$

Remarquons que l'expression (13) a une forme analogue à celle de STOKES-EINSTEIN.

La théorie de la vitesse absolue des réactions donne les valeurs suivantes de la constante K :

$$K = \chi \cdot \frac{k T}{h} \cdot \frac{F_a^*}{F_n} \cdot \exp \frac{\Delta E_0}{R T} \quad (15)$$

$$K = \chi \cdot \frac{k T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{R} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H^*}{R T} \right) = \chi \frac{k T}{h} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{R T} \right) \quad (16)$$

avec χ : facteur de transmission généralement égal à 1

F_a^* : fonction de partition de la molécule à l'état activé

F_n : fonction de partition de la molécule à l'état normal

ΔS^* : entropie d'activation par mole

ΔH^* : enthalpie " " "

ΔF^* : énergie libre " " "

ΔE_0 : énergie d'activation par mole au zéro absolu

EYRING admet que dans le cas d'un écoulement translationnel :

$$\frac{F_a^*}{F_n} = \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}} \cdot \frac{1}{v_f^{1/3}} \quad (17)$$

avec m et v_f : la masse et le volume libre de la molécule.

D'autre part, pour un réseau moléculaire cristallin, ΔE_0 est iden-

tique à l'énergie d'évaporation. En d'autres termes, la formation d'un "trou moléculaire" requiert une énergie égale à l'énergie d'évaporation. Dans le cas d'un liquide, l'expérience a montré qu'il n'est pas nécessaire que la "lacune" responsable des écoulements visqueux et de diffusion ait la même dimension que la molécule. Par suite, les énergies d'activation relatives à ces écoulements ne sont qu'une fraction $\frac{1}{n}$ de l'énergie d'évaporation ΔE_{vap} .

Soit :

$$\Delta E_V = \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n} \quad (18) \quad \text{pour la viscosité}$$

$$\Delta E_D = \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n} + R T \quad (19) \quad \text{pour la diffusion comme nous le verrons par la suite.}$$

En supposant que : $\lambda \simeq \lambda_1$ et $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = v = \frac{V}{N}$ = volume de la molécule, les expressions (10), (11) et (13) deviennent

$$\eta = \frac{N}{V} \cdot (2\pi m k T)^{1/2} \cdot v f^{1/3} \exp \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n R T} \quad (20)$$

$$\Phi = \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{(2\pi m k T)^{1/2}} \cdot \frac{1}{v f^{1/3}} \cdot \exp - \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n R T} \quad (21)$$

$$D = \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{k T}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{v f^{1/3}} \exp - \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n R T} \quad (22)$$

EYRING et HIRSCHFELDER (50), KINCAID et EYRING (51) ont donné les expressions suivantes du volume libre d'une molécule :

$$v f^{1/3} = \frac{b R T V^{1/3}}{\Delta E_{\text{vap}} N^{1/3}} \quad (23)$$

$$\frac{v f^{1/3}}{v^{1/3}} = \frac{U_{\text{gaz}}}{U_{\text{liq}}} \quad (24)$$

avec b : facteur égal à 2 pour un assemblage cubique simple.

U_{liq} et U_{gaz} : les vitesses du son dans le liquide et sa vapeur.

Si les expressions (23) et (24) conduisent à des valeurs de v_f sensiblement égales pour les liquides "normaux", il n'en est pas de même pour les liquides "anormaux". (Les termes "normaux" ou "anormaux" sont relatifs aux liquides dont les molécules sont respectivement non associées ou associées.) La relation (23) suppose que $b = 2$ ce qui n'est pas toujours le cas, spécialement pour les liquides "anormaux". D'autre part, l'énergie d'évaporation de ces liquides est supérieure à celle des liquides "normaux"; les vapeurs des deux catégories de liquides ont généralement un comportement proche du comportement idéal. Par suite, nous utiliserons la formule (24) de préférence à la formule (23) laquelle donne des valeurs de v_f pour les liquides "anormaux" qui ne se justifient pas, même si on considère la structure de ces liquides. De plus, la formule (24) donne des valeurs de v_f pour les liquides de la deuxième catégorie du même ordre de grandeur que ceux des liquides de la première catégorie, ce qui se conçoit étant donné que nous envisageons, dans les deux cas, le même état de la matière (51). Le tableau 13 indique les valeurs des volumes libres molaires de l'eau et du méthanol à 0° C trouvées par KINCAID et EYRING.

- TABLEAU 13 -

Liquides	Vf relation 23 $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$	Vf relation 24 $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$
Eau	0,0095	0,44
Méthanol	0,028	0,54

Les valeurs de $U_{liq} \cdot \frac{C_p}{C_v}$ que nous utilisons dans nos calculs sont empruntées à ANDREWS (52).

Domaine d'application des formules de STOKES-EINSTEIN et d'EYRING -

En comparant les formules (7) et (13) nous voyons que le rapport $\frac{1}{6 \pi r}$ est remplacé par le rapport $\frac{\lambda^1}{\lambda^2 \lambda^3}$. POWELL, ROSEVAERE et EYRING (53) ont montré qu'une formule du type :

$D = \frac{kT}{a \cdot 2r \cdot \eta}$ (25) représente correctement les faits expérimentaux suivant les valeurs de a :

a = 1 : cas de la self-diffusion d'un liquide pur ou de la diffusion d'un soluté dans un solvant dont les molécules respectives sont de la même taille (formule d'EYRING).

a = 3π : cas de la diffusion d'un soluté dans un solvant, les molécules du soluté étant grandes par rapport à celles du solvant (formule d'EINSTEIN).

1 < a < 3π : tous les autres cas intermédiaires.

B - Interprétations thermodynamiques de la diffusion -

La première théorie cohérente de la diffusion dans les liquides est de caractère thermodynamique. Elle a été donnée par NERNST (54). L'auteur attribue la diffusion à une force de pression osmotique immédiatement calculable à partir de la formule de VAN'T HOFF. L'expression du coefficient de diffusion est alors :

$$D = \frac{R T}{N} \cdot \frac{1}{f} \quad (26)$$

avec f : résistance offerte par le solvant au mouvement de la particule dissoute lorsqu'elle est animée d'une vitesse unité.

R. T. N. : ont leur signification habituelle.

La force f n'est pas directement mesurable pour les molécules ordinaires. Par contre, elle peut être déterminée pour des ions grâce à des mesures de conductivités électriques. L'expression

de D est alors :

$$D = 2 \cdot 10^7 \cdot \frac{R T}{F} \cdot \frac{u v}{u+v} \quad (27)$$

avec F : équivalent du Faraday

u et v : mobilités des ions ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

Par la suite, d'autres thermodynamiciens : ONSAGER et FUOSS (56) HARTLEY et CRANK (57) ont considéré qu'une espèce particulière en solution est soumise à son gradient de potentiel chimique au lieu de son gradient de concentration.

Ainsi, dans une solution considérée comme un milieu visqueux, une espèce particulière i se déplace à une vitesse v_i proportionnelle à cette force de diffusion :

$$v_i = - u_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (28)$$

avec u_i : mobilité de l'espèce considérée

μ_i : potentiel chimique de l'espèce considérée

Le flux de diffusion est alors :

$$J_i = - u_i c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = - u_i c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (29) \text{ soit}$$

$$D = u_i c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \text{ou} \quad D = u_i k T \quad (30).$$

Les développements récents de la thermodynamique des processus irréversibles ont permis de donner une théorie phénoménologique de la diffusion due à E. DE GROOT (58). La grandeur qui est au centre de cette théorie est la variation d'entropie d'un système due à l'irréversibilité des phénomènes qui s'y produisent.

Influence de la concentration sur le phénomène de diffusion

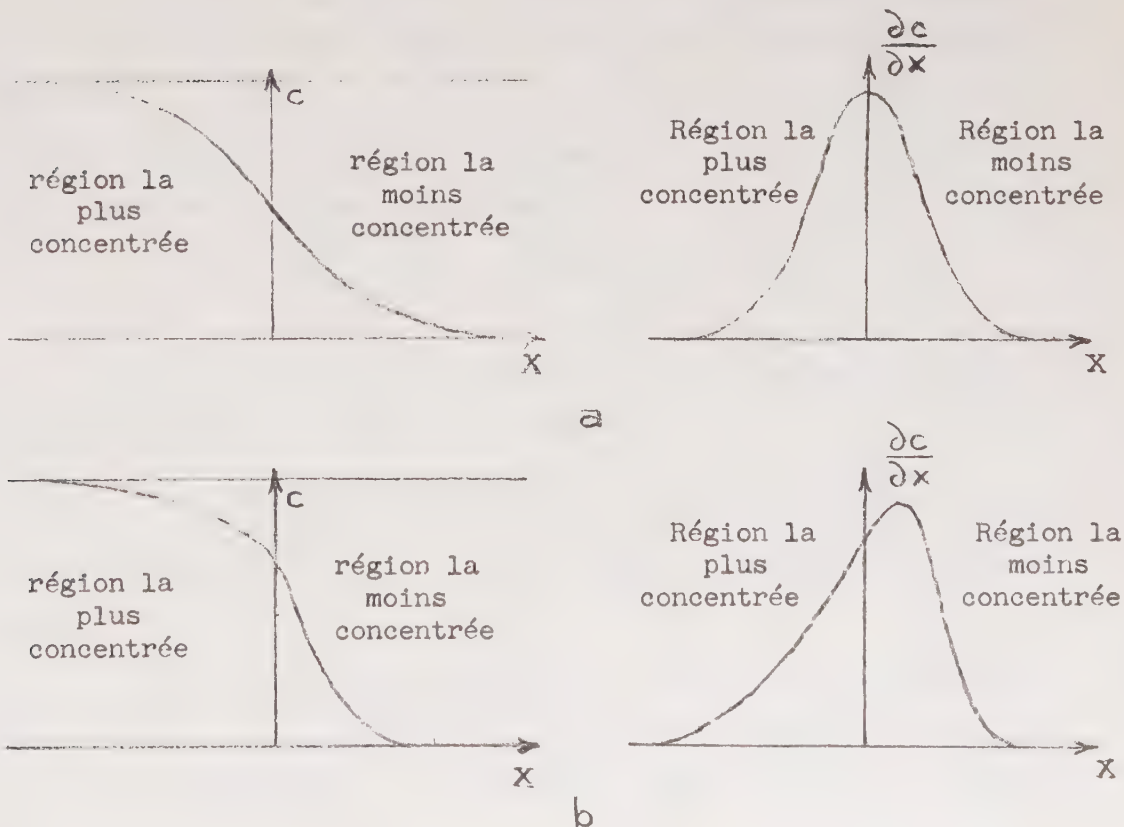
Tout ce qui a été vu précédemment dans ce chapitre suppose que les molécules du soluté diffusent indépendamment les unes des autres ce qui n'est en pratique jamais réalisé. Dans le cas où le coefficient de diffusion D dépend de la concentration, la 2ème loi de FICK s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right]}{\partial x} \quad (31)$$

Les figures ci-dessous représentent dans le cas de la diffusion monodimensionnelle et en milieu infini les variations de la concentration et du gradient de concentration suivant la direction de la diffusion (JOST 59) :

a - dans le cas où D ne dépend pas de c

b - dans le cas où D dépend de c



Dans le cas où D ne dépend pas de c , la distribution des concentrations est antisymétrique et la variation du gradient de concentration symétrique par rapport à la frontière de séparation des deux solutions.

Dans le cas où D dépend de c , la distribution des concentrations n'est plus antisymétrique et la variation du gradient de concentration n'est plus symétrique par rapport à la frontière de séparation des deux solutions.

Pour des solutions réelles (65) l'influence de la concentration sur la diffusion des molécules en solution est de deux types:

1) - le premier correspond aux interactions soluté/soluté ou soluté/solvant. La thermodynamique permet de déterminer cet effet.

2) - le second est purement hydrodynamique. Il tient compte de la perturbation apportée à l'écoulement du solvant autour d'une molécule du soluté, due aux molécules du soluté voisines. Cet effet est beaucoup plus difficile à évaluer et, malgré de nombreux travaux (60), (61), (62), (63), n'a pas trouvé d'expression satisfaisante.

ONAGER et FUOSS (56) proposent la relation suivante qui tient compte de deux types d'influence :

$$D = \frac{k T}{f} \cdot \left(1 + \frac{d \log \gamma}{d \log c} \right) \quad (32)$$

avec f : coefficient de frottement de la molécule prenant une valeur limite f_0 à dilution infinie.

$1 + \frac{d \log \gamma}{d \log c}$: facteur contenant le coefficient d'activité γ lequel caractérise les interactions soluté/soluté ou soluté/solvant.

Si le coefficient d'activité γ peut être déterminé directement, il n'en est pas de même de f et en particulier de sa variation avec la concentration. Notons que, compte tenu de la correction

thermodynamique, les formules (7) et (13) deviennent dans le cas de solutions non idéales :

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta r} \cdot \left(1 + \frac{d \log \gamma}{d \log c} \right) \quad (33)$$

$$D = \frac{\lambda_1 k T}{\lambda_2 \lambda_3 \eta} \cdot \left(1 + \frac{d \log \gamma}{\alpha \log c} \right) \quad (34)$$

Citons aussi la solution semi-empirique de GORDON (64)

$$D = D_o \left(1 + \frac{d \log \gamma}{d \log c} \right) \frac{\eta_o}{\eta_s} \quad \text{ou} \quad D = D_o \left(\frac{d \log a}{d \log c} \right) \frac{\eta_o}{\eta_s} \quad (35) \quad \text{avec } a :$$

activité du soluté = γc .

D_o : coefficient de diffusion à dilution infinie

η_o : viscosité du solvant

η_s : viscosité de la solution

GORDON suppose que :

1) - la force motrice de la diffusion est le potentiel chimique du soluté -

2) - la mobilité de la particule dissoute varie en raison inverse de la viscosité relative de la solution : $\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o}$.

DAUNE (65) a développé une méthode mathématique pour résoudre l'équation (2) dans le cas où D varie linéairement avec c . L'auteur admet comme un fait expérimental que dans le domaine de concentration $0,1 \% \leq c \leq 1 \%$, le rapport $\frac{f}{f_o}$ et le terme thermodynamique de la relation d'ONSAGER varient linéairement avec c .

D'autres tentatives ont été faites pour la résolution de (2) dans le cas où la variation de D avec c est quelconque (66, 67, 68). Si l'on veut éviter les solutions approchées, on doit introduire une série de transformations mathématiques qui alourdissent

les calculs et rendent très difficile l'interprétation des mesures.

Une méthode connue depuis longtemps est due à BOLTZMANN (69). L'auteur ne fait aucune hypothèse sur la fonction $D = f(c)$ mais la détermine directement par intégration graphique à partir de la deuxième loi de FICK. En posant $y = \frac{x}{\sqrt{t}}$, la relation (2) devient :

$$\frac{d}{dy} \left(D(c) \cdot \frac{dc}{dy} \right) = - \frac{y}{2} \cdot \frac{dc}{dy} \quad (36)$$

L'intégration de (36) donne :

$$D(c) = - \frac{dy}{2 \, dc} \int_0^c y \, dc$$

$D(c)$ est alors obtenu par intégration graphique.

MOREAU (70) a démontré que les lois de FICK sont rigoureusement applicables si les particules étudiées sont animées de mouvements aléatoires justiciables du calcul des probabilités et si leurs conditions de déplacement sont statistiquement isotropes, ce qui est parfaitement valable dans le cas de la diffusion en milieu chimiquement homogène.

Si la différence de concentration $c_2 - c_1$ entre les deux solutions juxtaposées est trop élevée, l'activité des molécules varie d'un point à un autre. La condition d'isotropie n'est plus vérifiée de sorte que les lois de FICK ne s'appliquent plus. On mesure dans ce cas un coefficient de diffusion $\bar{D}$ dit "intégral", relié au coefficient de diffusion de FICK dit "différentiel" par la relation :

$$\bar{D} = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D \, dc \quad (38)$$

Si la différence de concentration $c_2 - c_1$ entre les

deux solutions est faible, rien ne s'oppose alors à ce que la concentration moyenne $\frac{c_2 + c_1}{2}$ soit élevée. Dans ce cas, on est près des conditions de la diffusion en milieu chimiquement homogène et le coefficient de diffusion mesuré peut être considéré comme différentiel.

Influence de la polydispersité sur le phénomène de diffusion

Dans le cas où plusieurs solutés diffusent au sein d'une même solution, les lois de FICK ne s'appliquent plus. La diffusion dans les systèmes à plusieurs solutés a été étudiée par différents auteurs (65, 71, 72, 73, 74, 75, 76). Certains d'entre eux (75, 76) ont considéré plus particulièrement la diffusion de deux solutés dans un même solvant.

Dans le cas d'un système monodispersé, la variation du gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$ en fonction de x a l'allure de la fonction de distribution de GAUSS. Dans le cas d'un soluté polydispersé, des écarts s'observent par rapport à la courbe normale, et relèvent d'expressions analytiques différentes. En général, on peut avoir soit des courbes symétriques par rapport à l'axe des x mais qui ne sont pas gaussiennes, soit des courbes qui ont perdu leur symétrie.

Dans le premier cas d'anomalie, la courbe obtenue est la somme de plusieurs courbes normales, chacune d'entre elles correspondant à un soluté qui diffuse idéalement et indépendamment des autres solutés.

Dans le second cas d'anomalie, l'ordonnée du maximum de la courbe est déplacée à droite de l'axe des $\frac{\partial c}{\partial x}$ (dans la région la moins concentrée) si le coefficient de diffusion augmente avec la concentration, ou à gauche de l'axe des $\frac{\partial c}{\partial x}$ dans la région la plus concentrée, dans le cas contraire.

Le dépouillement de ces courbes par les méthodes classiques conduit à des valeurs moyennes du coefficient de diffusion (77).

Ajoutons que DAUNE (65) a développé une étude mathématique de la résolution de l'équation (2) dans le cas des systèmes polydispersés macromoléculaires. L'auteur remplace la fonction de distribution des masses moléculaires par la fonction de distribution des coefficients de diffusion. Les hypothèses de calcul sont :

- il n'y a pas d'interaction moléculaire, c'est-à-dire que le comportement physique d'ensemble pourra toujours être considéré comme la somme des comportements individuels -

- la fonction de distribution d'un quelconque paramètre caractérisant les molécules est indépendante de la concentration -

- la variation du coefficient de diffusion d'une espèce moléculaire en fonction de la concentration est linéaire.

- Chapitre III -

- Techniques expérimentales -

A - DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES -

Les masses volumiques des différentes solutions ont été déterminées à l'aide de deux picnomètres du type REGNAULT de caractéristiques différentes. Nous avons effectué deux mesures avec chaque picnomètre : les résultats définitifs sont donc la moyenne de quatre déterminations.

Correction due à la tension de vapeur des solutions -

Etant donné que les solutions étudiées possèdent des tensions de vapeur élevées, le picnomètre renferme dans le volume V_g , compris entre le niveau du liquide et sa partie supérieure, une certaine masse de vapeur correspondant à la tension de vapeur du liquide à la température considérée. La différence entre les masses volumiques du gaz renfermé dans le volume V_g : $\rho_{\text{air + vapeur}}$, et de l'air ρ_{air} , peut introduire une erreur Δp par rapport au poids du liquide mesuré. Δp est fonction :

- de la tension de vapeur du liquide
- de la masse moléculaire de la vapeur M_v
- du volume V_g

$$p = V_g \left(\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{air + vapeur}} \right) \quad (39)$$

$$\text{avec } \rho_{\text{air + vapeur}} = \frac{P_v \cdot M_v}{R T} \cdot \frac{P - P_v}{P} \cdot \rho_{\text{air}} \quad (40)$$

où P_v est la tension de vapeur du liquide

P est la pression atmosphérique

R, T ont leur valeur habituelle.

Les volumes V_{g_1} et V_{g_2} des deux picnomètres 1 et 2 sont :

$$V_{g_1} = 0,66 \text{ cm}^3 \quad V_{g_2} = 0,84 \text{ cm}^3$$

Le tableau 14 donne les valeurs de Δ_{p_1} et Δ_{p_2} dans le domaine de températures $0^\circ\text{C} \leq t^\circ\text{C} \leq 50^\circ\text{C}$.

- TABLEAU 14 -

t °C	0	10	20	30	40	50
$\Delta_{p_1} \times 10^5 \text{ g.}$	0,07	0,3	2,0	4,8	6,9	8,1
$\Delta_{p_2} \times 10^5 \text{ g.}$	0,08	0,4	2,6	6,1	8,7	10,2

L'erreur commise est égale au maximum à $1 \cdot 10^{-4}$ gramme, nous pouvons donc la négliger. L'erreur relative commise sur la détermination des masses volumiques $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ est 0,01 %.

B - DETERMINATION DES VISCOSITES DYNAMIQUES -

Les viscosités dynamiques des différentes solutions ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire du type BEAUME-VIGNERON modifié par TERRA (78) et utilisé par TERRIER (79) et LECLERC (80). Ce viscosimètre permet d'isoler la solution de l'atmosphère, ce qui a l'avantage d'éviter l'hydratation et l'évaporation des solutions.

La construction du tube viscosimétrique est telle qu'elle élimine :

- l'erreur due aux différences des tensions superficielles entre le liquide étalon (eau) et les solutions -
- la correction d'énergie cinétique due à l'excès de perte de charge causée par l'entrée et la sortie du liquide dans le capillaire.

En utilisant un tube capillaire de 0,5 mm de diamètre et dont le réservoir a un volume de 4 cm^3 , nous obtenons des nombres

de Reynolds dont les valeurs sont comprises entre $0,5 \cdot 10^2$ et $1,5 \cdot 10^2$ par suite bien inférieures à $2,3 \cdot 10^3$ à partir de laquelle l'écoulement cesse d'être laminaire.

D'autre part, la correction de COUETTE, qui tient compte de la convergence et de la divergence des veines du fluide aux extrémités du capillaire (ce qui entraîne une augmentation de la longueur réelle du capillaire), est négligeable étant donné :

- a) le caractère relatif des mesures
- b) les valeurs extrêmes entre lesquelles sont comprises les différents nombres de Reynolds.

Si η_0 est la viscosité dynamique du liquide étalon, en poise

t_0	le temps d'écoulement	" "	en secondes
ρ_0	la masse volumique	" "	en $\text{g.}(\text{cm}^3)^{-1}$
t	le temps d'écoulement du liquide étudié, en secondes		
ρ	la masse volumique	" "	en $\text{g.}(\text{cm}^3)^{-1}$
η	la viscosité dynamique	" "	en poise

le tout à la température de l'expérience, l'application dans ces conditions de la loi de POISEUILLE relative à l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires donne :

$$\eta = \frac{t \rho}{\eta_0 t_0 \rho_0} \quad (41)$$

L'ensemble du viscosimètre est plongé dans un bain-marie thermostaté à $t^\circ \text{C} \pm 0,02^\circ \text{C}$. Les temps d'écoulement sont mesurés à l'aide d'un chronomètre au 1/10 de seconde. Compte tenu de l'ensemble des considérations précédentes et des écarts constatés au cours de dix déterminations d'une même viscosité, l'erreur relative sur la viscosité dynamique $\frac{\Delta \eta}{\eta}$ est 0,5 %.

C - DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION -

Les coefficients de diffusion ont été déterminés à l'aide de "l'interféromètre à diffusion" construit par KARL ZEISS sur un principe dû à ANTWEILLER (81). La description, le fonctionnement de l'appareillage ainsi que l'analyse mathématique des diagrammes de diffusion sont donnés en détail par ailleurs (80, 82).

Nous rappellerons cependant quelques données essentielles :

a) - l'appareil permet d'effectuer des mesures de diffusion libre dans des temps courts (au maximum deux heures) -

b) - la mise en contact des deux liquides de concentration différente se fait par glissement de deux demi-cuves identiques, constituant la cellule de diffusion, aménagées chacune dans un bloc de quartz -

c) - le phénomène d'interférences, définissant l'état de diffusion et produit par le système optique de base de l'appareil (miroirs de Jamin), est photographié à des instants déterminés. Le système d'interférences, représenté ci-après avec un grandissement égal à 20, est obtenu en lumière monochromatique ($\lambda = 540 \text{ m}\mu$) lors de la diffusion entre une solution méthanolique de γHCH de concentration 1 g pour 100 ml et le méthanol, au temps 6 mn. 15 sec. à $25,4^\circ \text{C}$ -

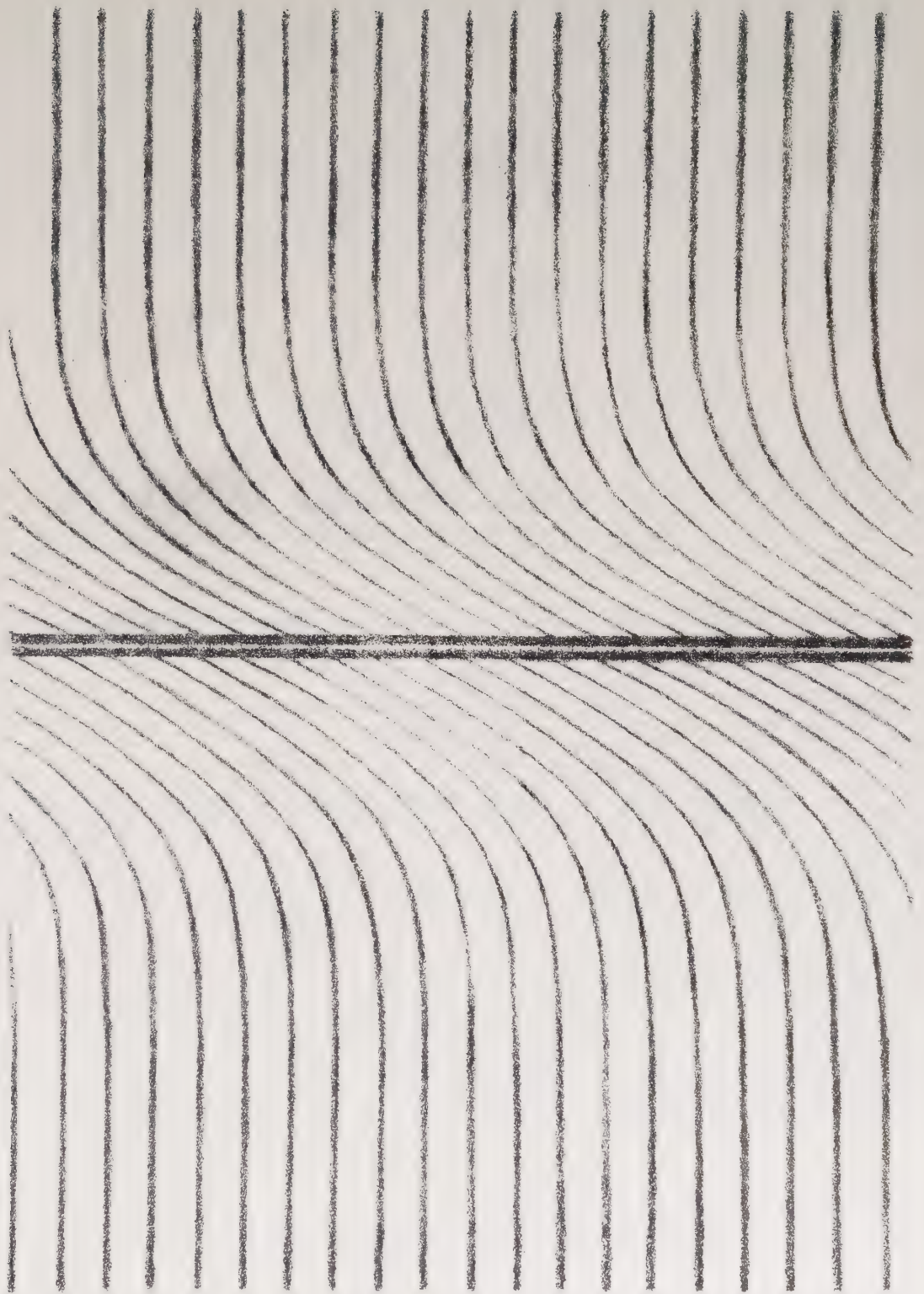
d) - détermination de la valeur du coefficient de diffusion à partir des courbes expérimentales :

Dans le cas où la diffusion entre deux solutions de concentrations c_1 et c_2 , telles que $c_1 > c_2$, obéit aux lois de FICK, la solution de l'équation (2) est de la forme :

$$c = c_2 + \frac{c_1 - c_2}{2} \left(1 - 2\sqrt{Y} \right) \quad (42) \text{ soit :}$$

$$\Delta c = \frac{\Delta c_0}{2} \left(1 - 2\sqrt{Y} \right) \quad (43) \quad \text{avec} \quad \Delta c = c - c_2$$

$$\Delta c_0 = c_1 - c_2$$



La fonction Y , appelée fonction de GALTON est telle que

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^X \exp - \frac{u^2}{2} du$$

$$\text{avec } X = \frac{x}{\sqrt{2 D t}}$$

Les conditions aux limites sont :

$$t \longrightarrow \infty \quad \Delta C \longrightarrow \frac{\Delta C_0}{2}$$

$$t = 0 \begin{cases} x < 0 & \text{région de la solution} & \Delta C = \Delta C_0 \\ & \text{la plus concentrée} \\ x > 0 & \text{région de la solution} & \Delta C = 0 \\ & \text{la moins concentrée} \end{cases}$$

La relation (43) s'écrit :

$$\frac{\Delta C_0 - 2 \Delta C}{2 \Delta C_0} = Y \quad (44)$$

En considérant la fonction inverse de Y il vient :

$$Y^{-1} \left(\frac{\Delta C_0 - 2 \Delta C}{2 \Delta C_0} \right) = \frac{1}{\sqrt{2 D}} \cdot \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (45)$$

Les courbes expérimentales donnent directement la distribution de la différence de concentration ΔC en fonction de l'abscisse x pour des temps déterminés si les variations d'indice des solutions sont proportionnelles à leurs concentrations, ce que nous avons vérifié :

Les valeurs du rapport $\frac{\Delta C_0 - 2 \Delta C}{2 \Delta C_0}$ sont déterminées

graphiquement. Les tables de la fonction de GALTON donnent les

valeurs de Y^{-1} . Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la pente de la droite représentant les variations de $Y^{-1}=X$ en fonction du paramètre $\frac{x}{\sqrt{t}}$. La distribution des points $a_{t,x}$ permet d'apprécier l'erreur relative $\frac{\Delta D}{D}$ qui est égale à 2,5 %.

Les températures, à l'intérieur des cellules, sont contrôlées et enregistrées à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel dont une soudure plonge dans la solution et l'autre dans le bain-marie thermostaté à $t^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$. L'équilibre thermique demande un temps minimum de deux heures dans le cas le plus favorable (température de l'expérience voisine de la température ambiante).

Lorsque les températures sont inférieures à 15°C , la condensation de la vapeur d'eau de l'air sur les cellules rend impossibles les mesures. Nous avons construit un "conditionneur d'air" dont le but est de dessécher et d'amener à la température de l'expérience de l'air issu d'une bouteille d'air comprimé. Cet air entoure ensuite les cellules et empêche la condensation de la vapeur d'eau.

L'appareil comprend (figure 1) :

- un ajusteur de débit d'air
- un dessécheur constitué de 2 cylindres dont l'un est rempli de chlorure de calcium et l'autre d'anhydride phosphorique
- un refroidisseur composé d'une enceinte hermétique calorifugée contenant un serpentin -dans lequel circule l'air- baignant dans l'eau provenant du bain-marie thermostaté
- un capot métallique calorifugé recouvrant la partie supérieure des cellules.

Remarque -

D'après la nature même du phénomène de diffusion, l'équilibre thermique des solutions est d'une importance primordiale. S'il existe une variation de température même minime au cours de

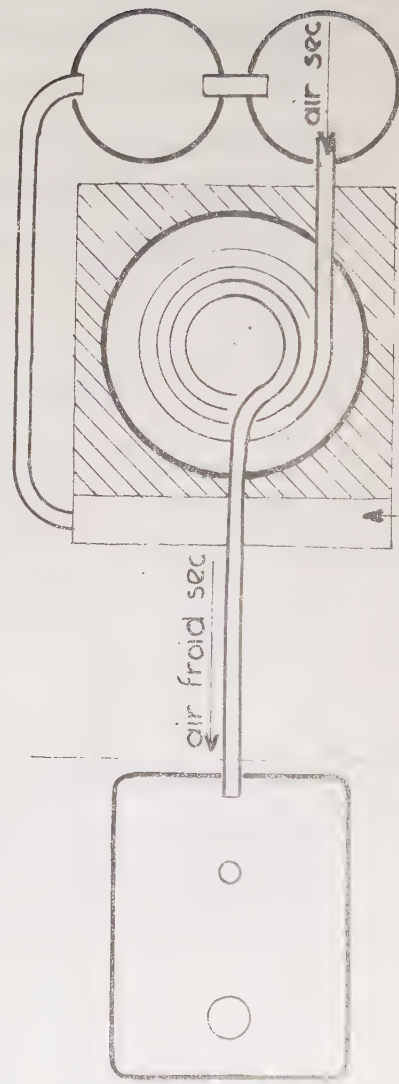
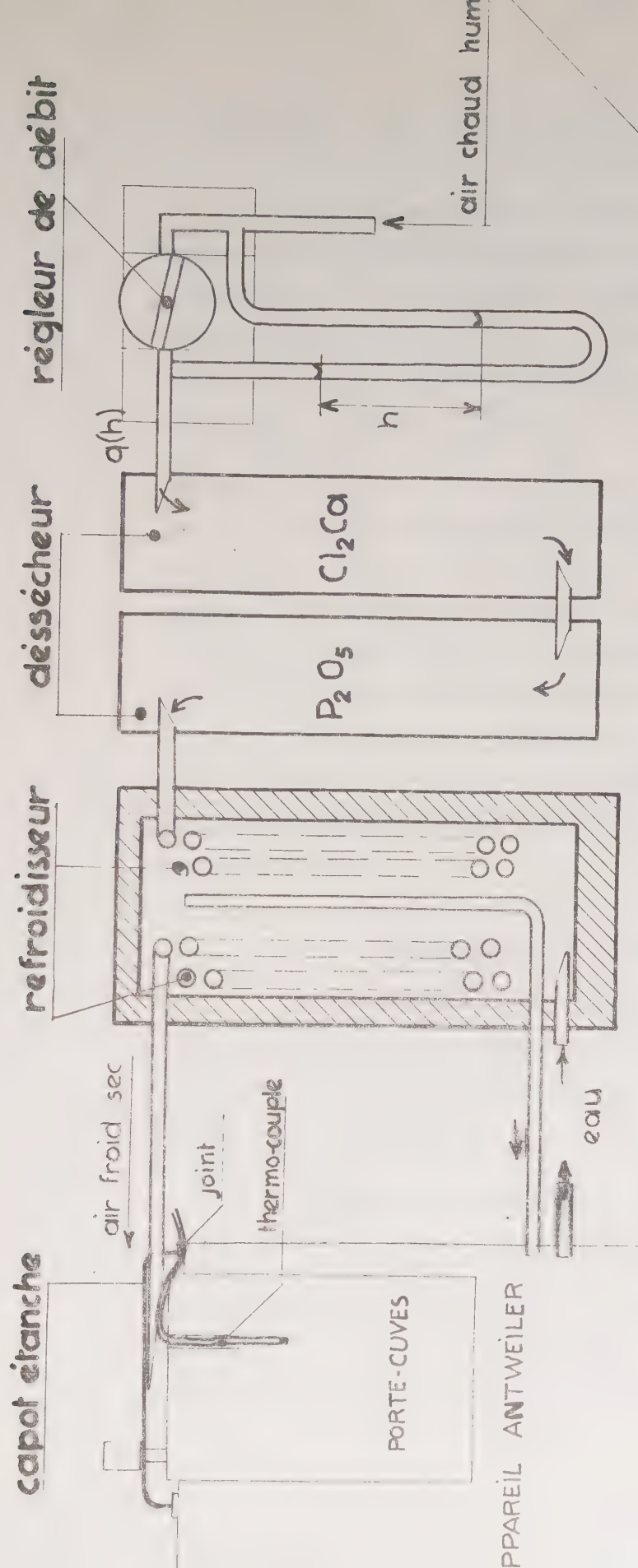


Figure 1
éch. 0,5

l'expérience, le phénomène est perturbé. Les courbes $C = f(x)_t$ sont déformées ce qui entraîne des erreurs sur la détermination de D.

Lors d'une première étude de la variation de D en fonction de C (83) nous contrôlions la valeur et la stabilité de la température à l'intérieur des cellules à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué au 1/10 de °C. L'équilibre thermique semblait atteint après 1/2 heure, temps ayant pour origine l'introduction des cellules dans leur chemisage d'eau relié au bain-marie. Nous avons vu que ce temps est beaucoup plus long. A notre avis, ceci explique les différences entre les résultats obtenus lors de cette première étude et ceux que nous mentionnons au chapitre IV. Bien que l'allure de la courbe $D = f(c)$ soit modifiée, les différences -qui se sont produites pour les faibles concentrations- ont atteint la valeur maximale de 6,8 %, valeur proche de l'incertitude inhérente à la technique. De ce fait, l'interprétation générale du phénomène est conservée.

D'autre part, des essais comparatifs réalisés par FREUND (84) au moyen d'un appareil mis au point par DAUNE (85) sur un principe dû à SCHEIBLING (86) confirme nos résultats aux erreurs expérimentales près.

D - DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE -

Pour déterminer les coefficients d'activité des constituants du système YHCH/méthanol nous avons utilisé un ébulliomètre différentiel oscillant construit par GUYOT selon le principe de SCHÖN et SCHULZ (87).

Principe de la méthode -

Lorsqu'un soluté est dissous dans un solvant (la tension de vapeur du soluté étant négligeable par rapport à celle du solvant) le point d'ébullition de la solution est la température à laquelle cette solution se trouve en équilibre avec la vapeur du solvant.

Dans le cas d'une solution idéale nous avons :

$$\text{Log } x_o = - \frac{L_o \Delta\theta}{R T_o T} \quad (46)$$

avec x_o : fraction molaire du solvant

L_o : chaleur de vaporisation du solvant en cal.mole⁻¹

T_o : température d'ébullition du solvant en ° K

T : température d'ébullition de la solution en ° K

$\Delta\theta$: $T - T_o$

Dans le cas d'une solution non idéale l'expression (46) devient :

$$\text{Log } \gamma_o x_o = - \frac{L_o \Delta\theta}{R T_o T} \quad \text{soit} \quad \text{Log } \gamma_o = - \text{Log } x_o - \frac{L_o \Delta\theta}{R T_o T} \quad (47)$$

où γ_o est le coefficient d'activité du solvant.

Si x_s est la fraction molaire du soluté, l'expression (47) devient :

$$\text{Log } \gamma_o = - \text{Log } (1 - x_s) - \frac{L_o \Delta\theta}{R T_o T} \quad (48)$$

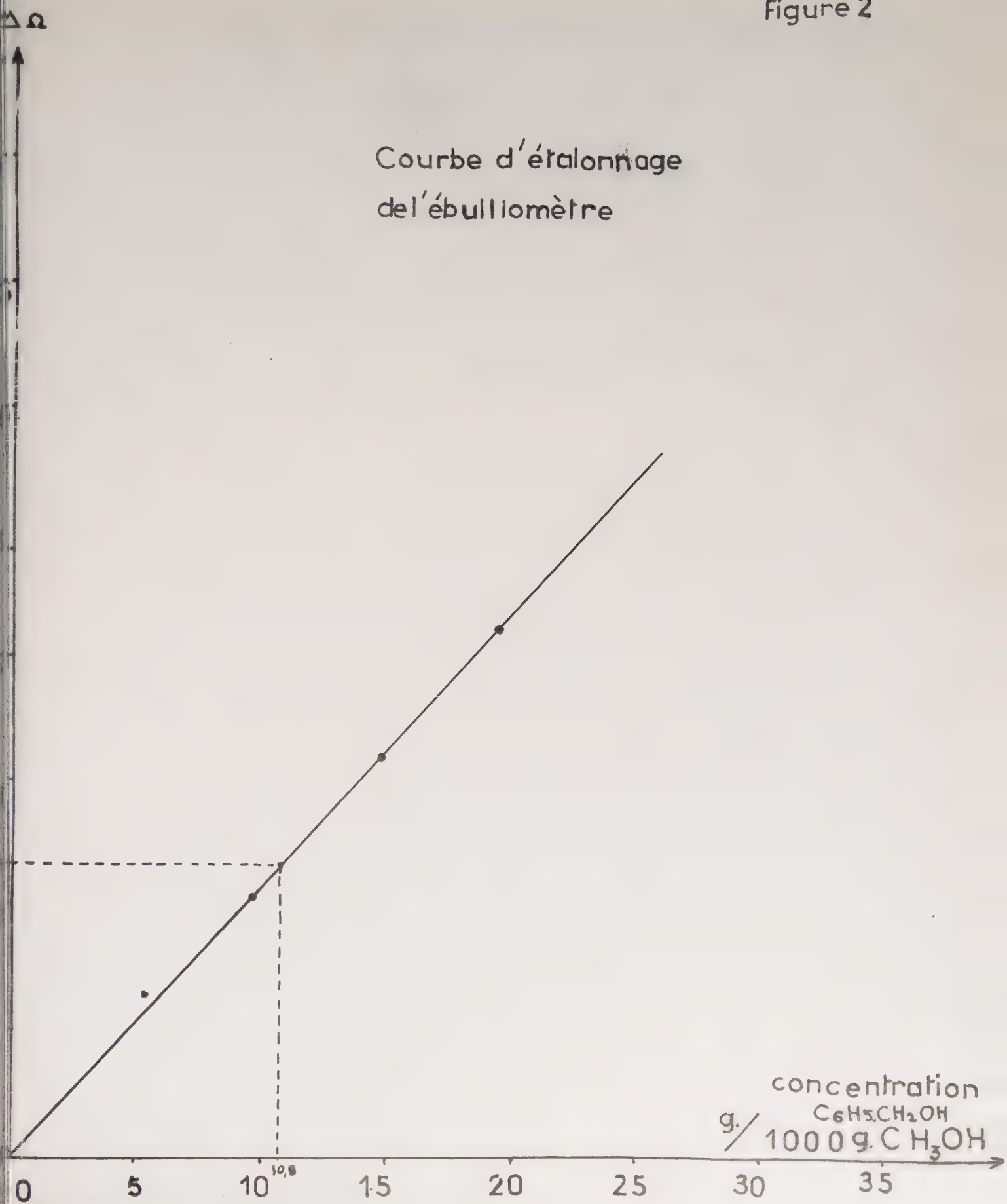
La formule de GIBBS-DUHEM permet d'écrire :

$$\text{Log } \gamma_s = \int_{x_o}^{\infty} d \text{Log } \gamma_o \quad (49)$$

où γ_s est le coefficient d'activité du soluté que l'on détermine par intégration graphique.

L'appareil a été étalonné par l'étude de solutions d'alcool benzylique dans le méthanol : figure 2. Il nous a permis, compte tenu de la constante ébullioscopique du méthanol : 0,785 (15), de déterminer $\Delta\theta$ au 1/1000 de ° C près. L'approximation des mesures de $\Delta\theta$ permet d'apprécier les coefficients d'activité du méthanol avec une erreur relative égale à $\frac{\Delta \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 0,01 \%$.

Figure 2



L'emploi de la méthode d'intégration graphique conduit à une erreur relative :

$$\frac{\Delta \gamma_{\text{HCH}}}{\gamma_{\text{HCH}}} \quad \text{égale à 1 \%}.$$

- Chapitre IV -

- Résultats expérimentaux et leurs interprétations -

Ce chapitre se compose de deux parties :

- A - Etude de la variation du coefficient de diffusion du γ HCH en fonction de la température des solutions.
- B - Etude de la variation du coefficient de diffusion du γ HCH en fonction de la concentration des solutions.

A - ETUDE DE LA VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU γ HCH, D γ HCH EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DES SOLUTIONS

- I - Résultats relatifs à la variation, en fonction de la température, de la viscosité et du coefficient de self-diffusion du méthanol -

Le coefficient de diffusion d'un soluté dans un solvant dépend non seulement du soluté lui-même mais aussi du milieu dans lequel il diffuse. Nous étudions tout d'abord les résultats obtenus par différents auteurs relatifs aux comportements viscosimétriques et de self-diffusion du méthanol.

Nous avons vu au chapitre II que l'énergie d'activation ΔE_v d'un liquide est telle que $\Delta E_v = \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n}$. Pour déterminer les valeurs de n , EYRING (88) a tracé lesⁿ variations de $\log \eta$ en fonction de l'inverse de la température absolue : $\frac{1}{T^\circ \text{ K}}$ à la fois pour les valeurs de η calculées à partir de la relation (20) avec $2 \leq n \leq 5$ et pour les valeurs expérimentales de η . Les variations obtenues sont en général linéaires. Il n'existe qu'une seule valeur de n qui donne une droite calculée parallèle à la droite expérimentale.

EYRING a trouvé que les liquides font partie de deux classes principales :

- ceux pour lesquels $n = 3$, et ceux pour lesquels $n = 4$.

La première classe correspond à des liquides dont les molécules présentent une symétrie sphérique -exemple CCl_4 . Les molécules

de ces liquides sont telles qu'elles ne présentent aucune direction d'écoulement préférentielle.

La deuxième classe correspond à des liquides dont les molécules sont allongées ou polaires -exemple C_5H_{12} , $CHCl_3$. D'après leur structure, ces molécules sont susceptibles de présenter des orientations d'écoulement préférentielles nécessitant ainsi une énergie d'activation égale à une fraction plus faible de l'énergie d'évaporation.

Entre ces deux classes, on trouve les liquides pour lesquels $n = 3,5$ -exemple : $C_2H_4Cl_2$ - qui ont un comportement intermédiaire dont aucune interprétation n'a été donnée.

D'autre part, pour tous les liquides, les viscosités calculées à partir de la relation (20), à l'aide de valeurs correctes de n , sont toujours supérieures aux viscosités expérimentales d'un facteur 2 ou 3 et même supérieur à 3 pour les liquides "anormaux". Ceci résulte des hypothèses sur lesquelles repose l'expression (20):

- le facteur de transmission χ n'est pas toujours égal à 1
- lors de son écoulement, la molécule possède une vitesse résiduelle telle que la distance moyenne entre deux de ses positions d'équilibre peut être égale non seulement à λ_1 mais aussi à $2\lambda_1$, $3\lambda_1$, etc...
- le processus élémentaire n'est pas monomoléculaire mais bimoléculaire : deux molécules peuvent se joindre temporairement et balayer en tournant un volume différent de celui correspondant à une molécule simple.

En outre, dans le cas des liquides fortement associés, l'énergie d'activation ΔE_V varie avec la température ce qui entraîne des variations de n . Nous indiquons à titre d'exemple dans le tableau 15 les valeurs de ΔE_V H_2O et n H_2O dans le domaine de températures : $0^\circ C \leq t^\circ C \leq 100^\circ C$.

- TABLEAU 15 -

t° C	0	50	100
$\Delta E_V \text{ H}_2\text{O kcal.mole}^{-1}$	5,0	3,4	2,8
n	2,01	2,81	3,20

Les hypothèses suivantes sont possibles :

- L'entité prépondérante d'écoulement de l'eau est une molécule à 100° C et deux molécules à 0° C -

- L'entité d'écoulement de l'eau est une molécule à toute température. L'énergie d'activation ΔE_V correspond aux forces attractives de VAN DER WAALS et dipolaires, augmentées de toutes les forces dues aux liaisons hydrogène qui varient avec la température.

1 - Variation de la viscosité du méthanol en fonction de la température

Dans le tableau 16 sont consignées les valeurs de la viscosité du méthanol données par diverses tables et celles que nous avons déterminées expérimentalement pour diverses températures.

- TABLEAU 16 -

t° C	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\eta \cdot 10^3$ poise (91)	8,31		6,86		5,91		5,15		4,50		3,96
$\eta \cdot 10^3$ poise (16)	8,20		6,23	5,97	5,47	5,10		4,56		4,03	
$\eta \cdot 10^3$ poise (92)	8,08		6,90		5,93				4,49		
$\eta \cdot 10^3$ poise expérimentales	8,13		6,90	6,36	5,91	5,45	5,10	4,76	4,47	4,21	3,99

La figure 3 représente les variations de $\text{Log } \Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ calculées à partir de la formule (21) avec $n = 2 - 3 - 3,5 - 4$ - et $\text{Log } \Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ expérimentales en fonction de l'inverse de la température absolue dans le domaine $273,1^\circ\text{K} \leq T^\circ\text{K} \leq 323,1^\circ\text{K}$. (Les valeurs de ΔE_{vap} sont empruntées à MILLS) (111).

Les variations de $\text{Log } \Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ expérimentales sont :

a)-pratiquement linéaires ($2,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \geq \Delta E_{\text{VCH}_3\text{OH}} \geq 2,3 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ dans le domaine de températures considéré). Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées par PARTINGTON (89) : $\Delta E_{\text{VCH}_3\text{OH}} = 2,33 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ dans le domaine de températures : $15^\circ\text{C} \leq t^\circ\text{C} \leq 45^\circ\text{C}$.

b)-parallèles aux variations de $\text{Log } \Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ calculées pour $n = 3,5$.

D'autre part : $\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{exp.}} \simeq 6,8 \Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{calc.}}$

La faible variation de $\Delta E_{\text{VCH}_3\text{OH}}$ est en relation avec la faible variation du degré d'association p du méthanol dans le domaine de températures considéré : $2,1 \geq p \geq 1,75$ (90). Le méthanol fait partie de la classe des liquides dont le comportement est intermédiaire entre ceux dont les molécules sont à symétrie sphérique et ceux dont les molécules sont allongées ou polaires.

2 - Variation du coefficient de self-diffusion du méthanol en fonction de la température -

La figure 4 représente les variations de $\text{Log } D_{\text{CH}_3\text{OH}}$ calculées à partir de la formule (22) avec $n = 2-3-3,5-4$ et de $\text{Log } D_{\text{CH}_3\text{OH}}$ expérimentales dues à PARTINGTON (89) en fonction de l'inverse de la température absolue dans les domaines respectifs : $273,1^\circ\text{K} \leq T^\circ\text{K} \leq 323^\circ\text{K}$ et $288,1^\circ\text{K} \leq T^\circ\text{K} \leq 308,1^\circ\text{K}$.

$\log \Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$

Figure 3

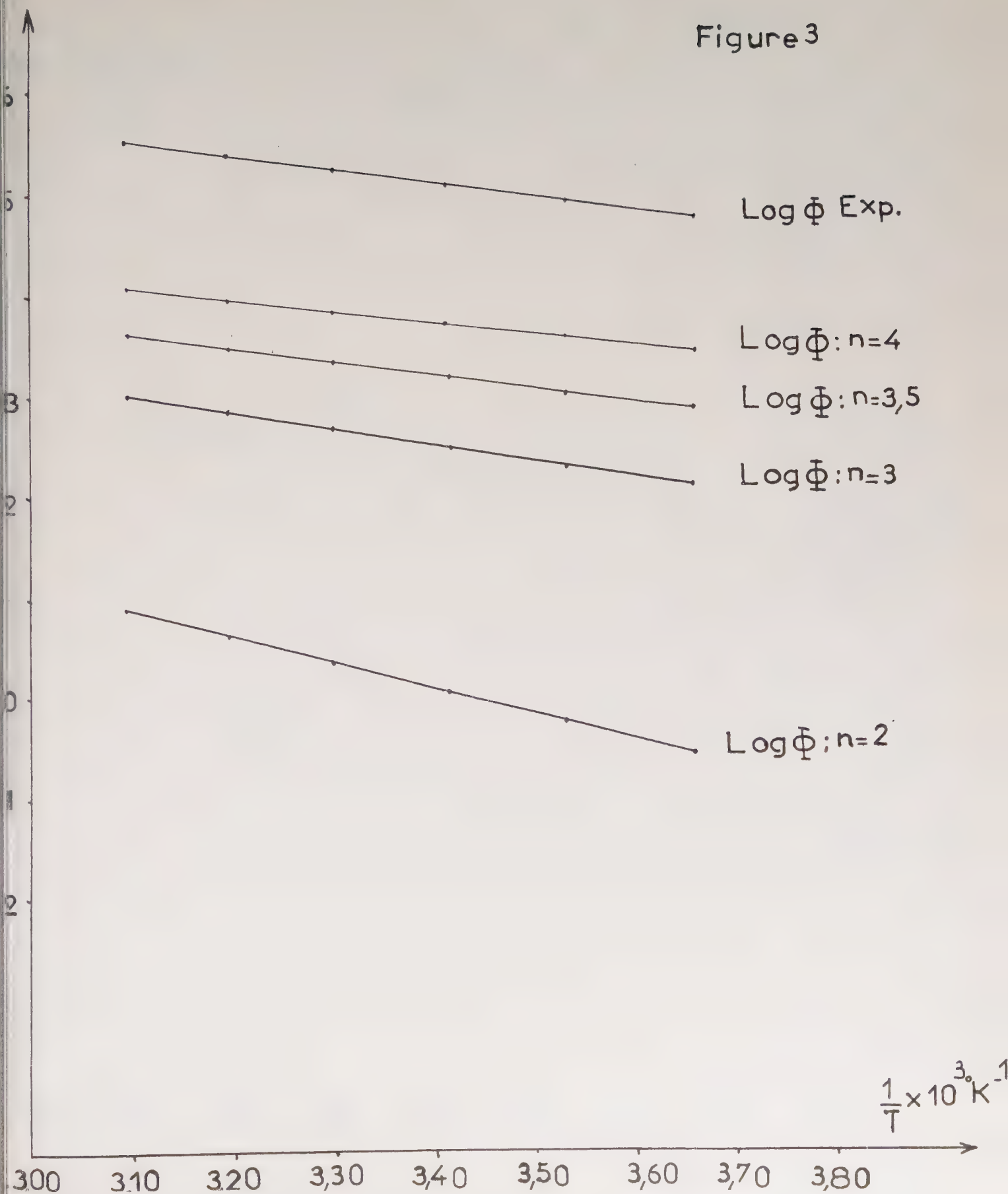
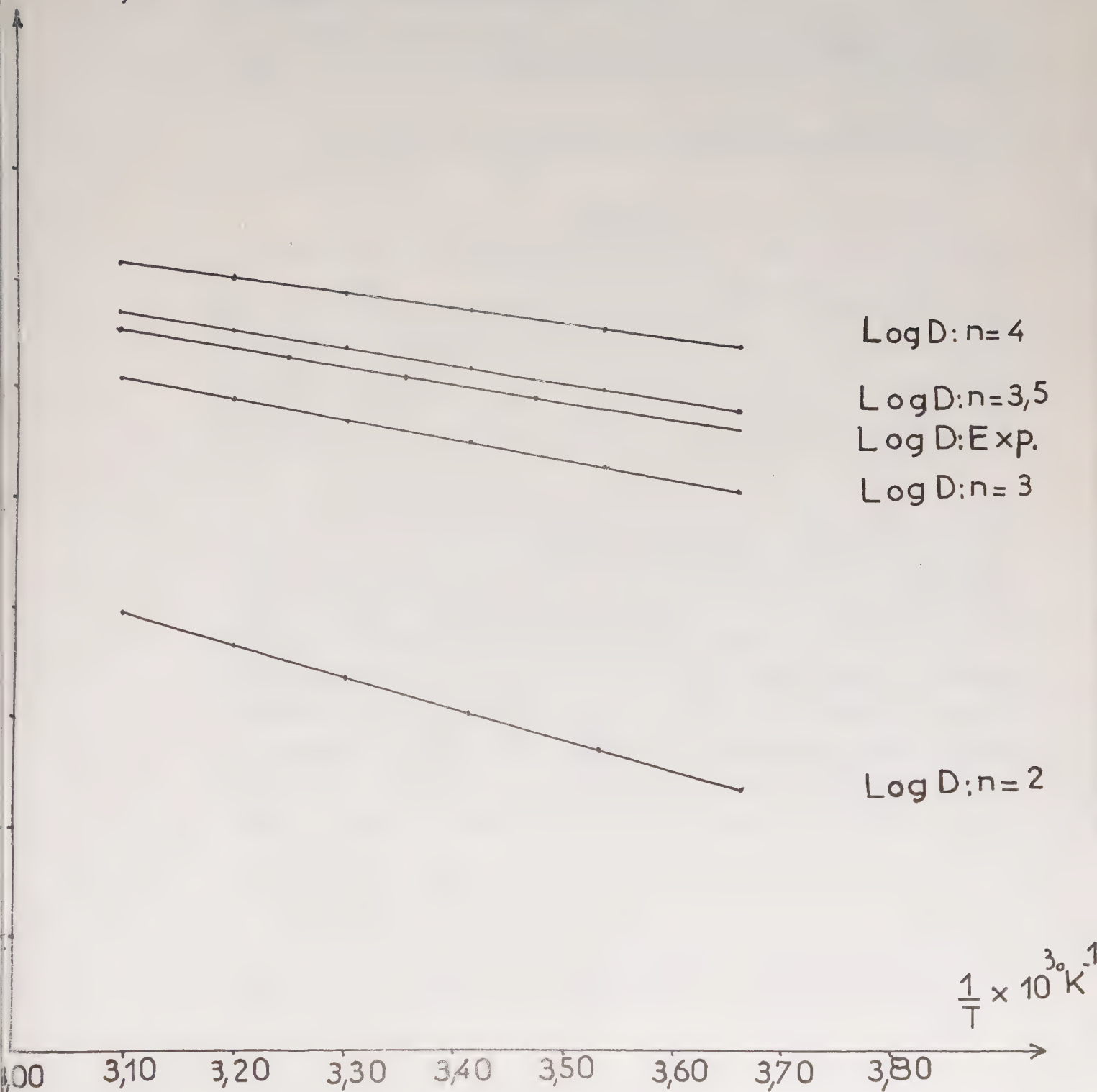


Figure 4

$\log D_{CH_3OH}$
+13,8



Les variations de $\text{Log } D_{\text{CH}_3\text{OH}}$ expérimentales appellent les observations suivantes :

a)-Elles sont linéaires ($\Delta E_{D_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 2,95 \text{ kcal. mole}^{-1}$ dans le domaine de températures considéré).

b)-Elles sont parallèles aux variations de $\text{Log } D_{\text{CH}_3\text{OH}}$ calculées avec $n = 3,5$ ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Le tableau 17 indique les valeurs de $D_{\text{CH}_3\text{OH}}$ expérimentales et calculées avec $n = 3,5$.

- TABLEAU 17 -

$t^\circ \text{ C}$	15	25	35
$D \text{ exp. } \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	19,3	23,1	27,1
$D \text{ calc. } \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	22,8	27,1	32,1

Il montre que $D \text{ exp.} \simeq 0,84 D \text{ calc.}$ Nous avons vu précédemment que les valeurs de $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ calculées sont supérieures aux valeurs de $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ expérimentales. Nous retrouvons ici une conclusion analogue mais l'accord est bien meilleur. Etant donné que les phénomènes de diffusion et de viscosité sont de même nature, l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales peut s'expliquer de la même manière. Remarquons cependant que dans le cas de liquides "normaux", les rapports $\frac{D \text{ calc.}}{D \text{ exp.}}$ et $\frac{\eta \text{ calc.}}{\eta \text{ exp.}}$ sont sensiblement égaux (valeurs comprises entre 2 et 3) alors qu'il n'en est pas de même pour les liquides "anormaux" comme dans le cas du méthanol par exemple.

3 - Comparaison entre ΔE_V et ΔE_D -

Si l'on suppose que les variations en fonction de la température de $\frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3}$ sont négligeables, la différentiation des ex-

pressions (7) et (13) donne :

$$\Delta E_D = \Delta E_V + R T \quad (50)$$

Les résultats indiqués aux paragraphes 1_a et 2_a montrent que cette relation est sensiblement satisfaite dans le cas du méthanol. PARTINGTON (89) constate un résultat analogue pour l'éthanol mais $\Delta E_V \simeq \Delta E_D$ pour les alcools supérieurs. L'auteur en conclut que pour les grandes molécules la variation des distances intermoléculaires avec la température ne peut pas être négligée.

II - Etude de la variation du coefficient de diffusion du γ HCH en fonction de la température -

Nous avons étudié la diffusion d'une solution méthanolique de γ HCH, dont la concentration est d'environ 1 g de γ HCH pour 100 ml, dans le méthanol pour le domaine de températures : $3,4^\circ\text{C} \leq t^\circ\text{C} \leq 48,8^\circ\text{C}$.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 18 et représentés sur la figure 5 :

- TABLEAU 18 -

: t°C	: 3,4:12,8:17,0:19,7:25,5:29,0:34,2:39,0:43,2:48,8:
: C ₀ 10 ² g.ml ⁻¹	: 0,98:0,97:1,00:0,98:1,00:0,98:1,00:1,00:0,97:1,00:
: $\frac{dn}{dc} \cdot 10^2 \text{ ml.g.}^{-1}$	: 14,2:14,2:14,3:14,3:14,3:14,5:14,6:14,6:14,6:14,7:
: D _{γHCH} x 10 ⁶ cm ² sec ⁻¹	: 8,8:11,1:12,2:12,8:14,3:15,4:16,8:18,2:19,4:21,0:

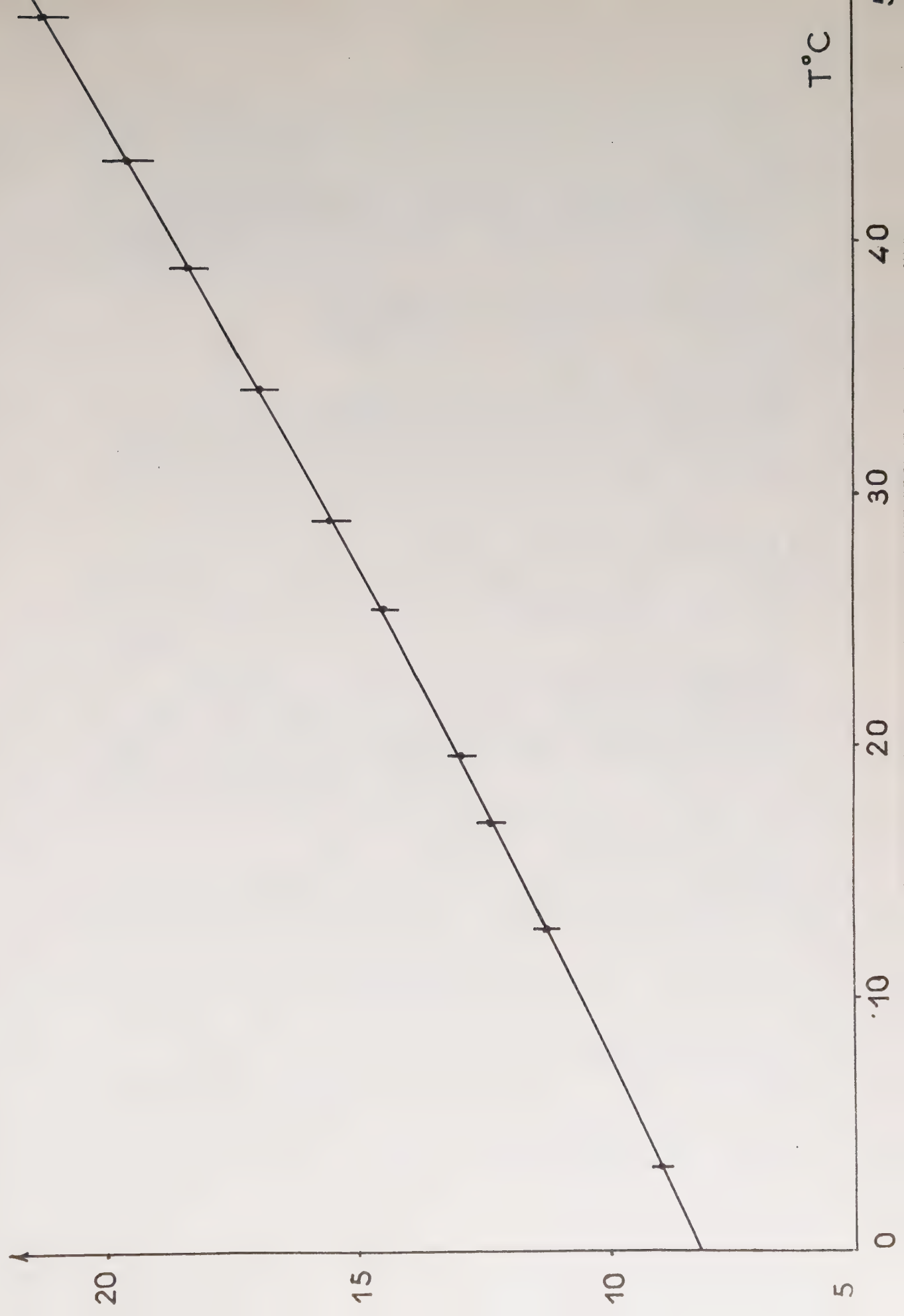
La figure 5 montre que la valeur du coefficient de diffusion du γ HCH dans ces conditions est à 25° C :

$$D_{\gamma\text{HCH}} = 14,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

La molécule du γ HCH est approximativement sphérique. D'après sa structure (cf chapitre I) on peut lui attribuer un rayon moyen égal

$D_{\text{HCH}} \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

Figure 5



à 4 Å. Le rayon calculé à partir de la masse volumique (cf chapitre I) est 3,98 Å.

1 - En remplaçant dans la formule (7) r par 4 Å et η par 0,545 centipoise le rapport entre les coefficients de diffusion expérimental et calculé est :

$$\frac{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{exp.}}}{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{calc.}}} = 1,42$$

Le fait que $\frac{D^{\text{exp.}}}{D^{\text{calc.}}}$ soit supérieur à 1 est généralement constaté lorsque les molécules du soluté ne sont pas grandes par rapport à celles du milieu dans lequel elles diffusent. Dans ce cas, le solvant n'est plus continu par rapport au soluté.

Ainsi dans le cas du système γHCH /méthanol où le volume de la molécule du soluté est égal sensiblement à quatre fois le volume de la molécule du solvant, la loi de STOKES-EINSTEIN n'est qu'approchée.

Cependant, la formule (7) écrite sous la forme générale $D = \frac{kT}{f}$ est valable avec un facteur f différent de celui de STOKES. C'est ainsi que BASSET (93) donne l'expression suivante pour de petites molécules sphériques :

$$f = 6\pi\eta r \cdot \frac{\beta r + 2\eta}{\beta r + 3\eta} \quad (51)$$

où β est un facteur empirique variant de 0 à l'infini, ce qui introduit dans la formule (7) un facteur correctif compris entre 1,5 et 1.

$$\text{Alors } 0,94 \leq \frac{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{exp.}}}{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{calc.}}} \leq 1,42$$

En se basant sur des considérations purement hydrodynamiques SUTHERLAND (94) propose la relation :

$$f = 4\pi\eta r \quad (52) \quad \text{alors } \frac{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{exp.}}}{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{calc.}}} = 0,94$$

2 - Pour calculer $D_{\gamma\text{HCH}}$ à partir de la formule (22), nous remplaçons toutes les lettres par les caractéristiques du méthanol, exception faite de m que nous égalons à la masse réduite.

Dans ces conditions :

$$D \text{ calc.} = 28,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec.}^{-1} \quad \text{soit} \quad \frac{D_{\gamma\text{HCH}} \text{ exp.}}{D_{\gamma\text{HCH}} \text{ calc.}} = 0,49$$

STEARN, IRISH et EYRING (95) ont comparé les coefficients de diffusion calculés et expérimentaux de divers solutés dans divers solvants. Ces auteurs remarquent que, d'une manière générale, le rapport $\frac{D \text{ exp.}}{D \text{ calc.}}$ dépend de la structure du solvant :

$$\left. \begin{array}{ll} 0,2 \leq \frac{D \text{ exp.}}{D \text{ calc.}} \leq 0,45 & \text{pour les solvants "normaux"} \\ 0,45 \leq \frac{D \text{ exp.}}{D \text{ calc.}} \leq 1 & \text{pour les solvants faiblement associés} \\ 1 \leq \frac{D \text{ exp.}}{D \text{ calc.}} & \text{pour les solvants fortement associés} \end{array} \right\} (53)$$

D'après les auteurs, une des raisons possibles de ces écarts est que, contrairement à une des hypothèses faites, les états de rotation et de vibration de la molécule activée ou non activée ne sont pas identiques. Les liquides qui présentent une structure fortement associée opposent une résistance beaucoup plus forte, en particulier à la rotation de la molécule lorsqu'elle est dans l'état normal, que lorsqu'elle est dans l'état activé. L'inverse se produit pour les liquides "normaux".

Une cause générale et supplémentaire de ces écarts est indiquée par TAYLOR (96). Dans le cas de la diffusion d'un soluté dans un solvant, la valeur de λ correspondant à la molécule du soluté n'est pas toujours égale à la valeur de λ correspondant à la molécule du solvant. De plus, nous avons vu, au début de ce chapitre, qu'une autre cause de ces écarts est la vitesse résiduelle de la molécule lorsqu'elle passe d'une position d'équilibre à une autre.

3 - Différents auteurs ont essayé de prévoir le coefficient de diffusion d'un soluté dans un solvant de manière empirique ou semi-empirique. ROSSI et BIANCHI (97) ont étudié la diffusion de petites molécules dans le benzène et le n-heptane. La formule empirique que les auteurs proposent relie les rayons s réel et r calculé d'après (7) des molécules du soluté : $\frac{s}{r} = 1 + A_1 \exp. \frac{B_1}{s}$ (54). A_1 et B_1 étant des constantes. Les variations de $\frac{s}{r}$ en fonction de s montrent que la correction est maximale lorsque les molécules du soluté et du solvant ont des dimensions analogues. Si l'on remplace, dans l'expression (54), r par sa valeur déduite de la formule (7), A_1 et B_1 par les constantes relatives au benzène, s est égal à 4 Å.

WILKE (98) a étudié les résultats relatifs à la diffusion d'une série de solutés dans divers solvants. L'auteur propose la formule :

$$D = 7,4 \times 10^{-8} \cdot \frac{T (p M)^{1/2}}{\eta V^{0,6}} \quad (55)$$

avec M : masse moléculaire du solvant

p : degré d'association du solvant. (Dans le cas du méthanol, WILKE à 20° C, trouve $p = 1,9$, valeur en bon accord avec celle indiquée par PARTINGTON (90))

η : viscosité du solvant en centipoise

V : volume molaire du soluté ($\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$)

En remplaçant les lettres par leur valeur, le coefficient $D_{\gamma\text{HCH}}$ calculé à partir de l'expression (55) est égal à $15,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

$$D'ou : \frac{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{exp.}}}{D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{calc.}}} = 0,92$$

En résumé, la valeur du coefficient de diffusion du γHCH dans le méthanol est en accord avec celle calculée à partir de la relation (25) avec $1 \leq a \leq 3\pi$: où $a = 6,64$.

4 - Etant donné les formules (7) et (13) le rapport $\frac{T}{D\eta}$ doit être constant lorsque la température varie. Le tableau 19 montre que dans le cas de la diffusion du γ HCH dans le méthanol ce rapport augmente lorsque la température diminue à partir de $T = 290,1^\circ\text{K}$.

- TABLEAU 19 -

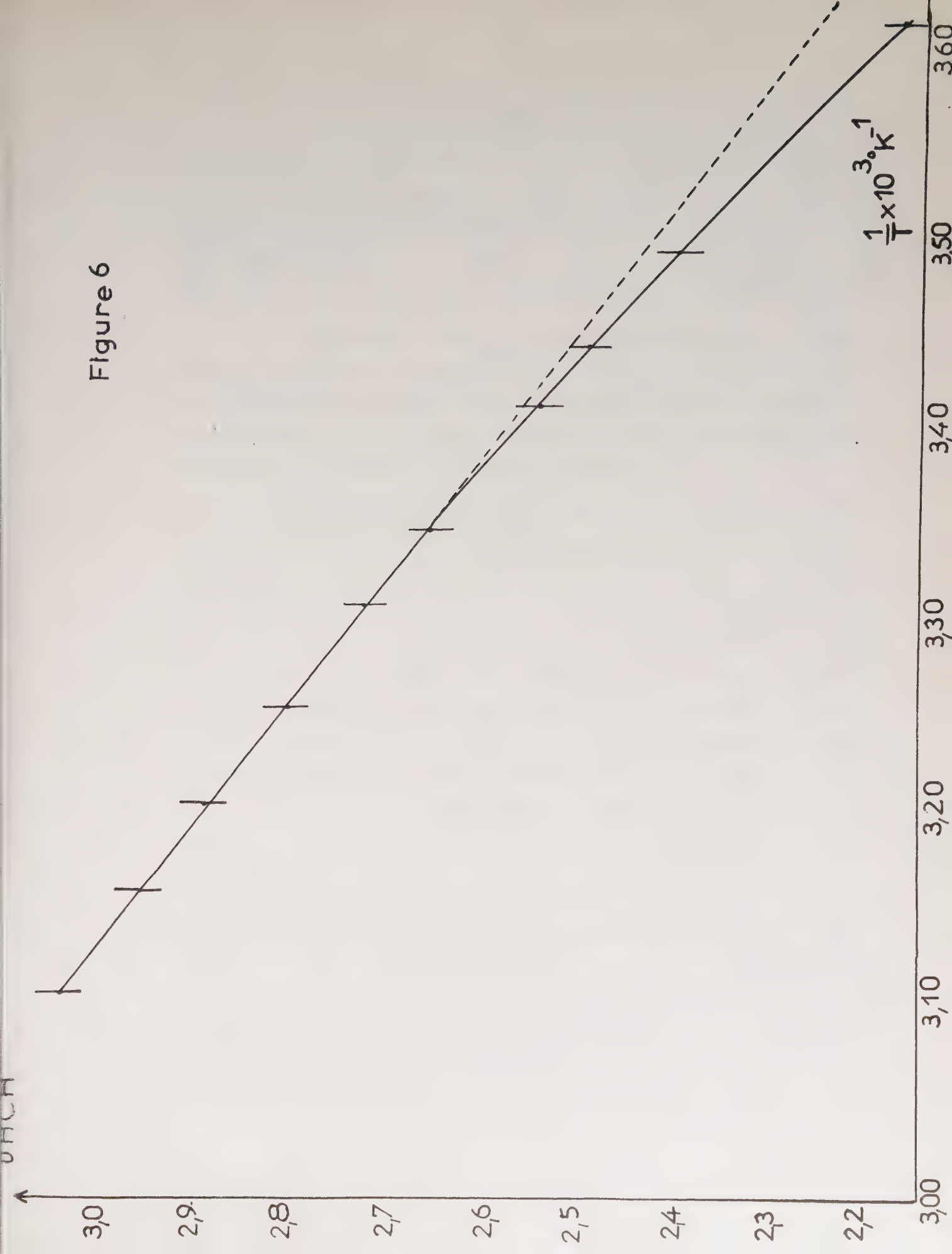
$T^\circ\text{K}$	276,5	285,9	290,1	292,8	298,6	302,1	307,3	312,1	316,3	321,9
$\frac{T}{D\eta} \cdot 10^{-9} \text{ Kg.cm.sec.}^{-1}$	4,1	3,9	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7

WILKE (98), en étudiant les résultats relatifs à la diffusion du tétrabromoéthane dans le tétrachloroéthane, dans le domaine de températures $0^\circ\text{C} \leq t^\circ\text{C} \leq 50^\circ\text{C}$, constate que le rapport $\frac{T}{D\eta}$ reste pratiquement constant : $2,9 \cdot 10^{-9} \leq \frac{T}{D\eta} \leq 3,0 \cdot 10^{-9}$. Par contre, dans le cas de la diffusion du mannitol dans l'eau, l'auteur constate que le rapport $\frac{T}{D\eta}$ varie de $5,8 \cdot 10^{-9}$ à $5,4 \cdot 10^{-9}$ dans le domaine de températures $0^\circ\text{C} \leq t^\circ\text{C} \leq 70^\circ\text{C}$.

Compte tenu des relations (7) et (13), une variation de $\frac{T}{D\eta}$ entraîne une variation des dimensions des molécules dissoutes. Dans le cas du système γ HCH/ CH_3OH , les dimensions de l'entité diffusante du γ HCH augmentent lorsque la température diminue à partir de $T \simeq 290^\circ\text{K}$.

Une comparaison plus approfondie des résultats expérimentaux avec la théorie d'EYRING permet de préciser cette hypothèse. En effet, la figure 6 qui représente les variations de $\text{Log } D_{\gamma\text{HCH}}$ en fonction $\frac{1}{T^\circ\text{K}}$ montre que ce diagramme présente une courbure à partir de $T \simeq 290^\circ\text{K}$, lorsque T diminue. Le tableau 20 montre l'augmentation correspondante de ΔE_D dont les valeurs moyennes sont prises entre des domaines de γ HCH température de 10°C et dans la gamme : $5^\circ\text{C} \leq t^\circ\text{C} \leq 45^\circ\text{C}$.

Figure 6



- TABLEAU 20 -

t° C	5	15	25	35	45
$\Delta E_{D_{\gamma HCH}}$ kcal.mole ⁻¹	3,8	3,4	3,1	3,1	

D'autre part, $\Delta E_{D_{\gamma HCH}}$ est supérieure à $\Delta E_{D_{CH_3OH}}$ dans toute la gamme des températures ce qui s'explique étant donné que les molécules de γHCH sont plus grosses que celles du méthanol et demandent, par suite, pour diffuser un " trou moléculaire " plus grand donc une énergie d'activation supérieure.

Dans le cas de la diffusion du mannitol dans l'eau, TAYLOR (96) remarque, d'une part, que $\Delta E_{D_{Mannitol}}$ est supérieure à $\Delta E_{D_{H_2O}}$ (les molécules de mannitol sont plus grosses que les molécules d'eau) et, d'autre part, que $\Delta E_{D_{Mannitol}}$ augmente de la même manière que $\Delta E_{D_{H_2O}}$ ou $\Delta E_{V_{H_2O}}$ lorsque la température diminue (ce dernier phénomène a été constaté par VAROQUI (99) dans le cas de la diffusion du N-tétradodécane dans la décaline). D'après TAYLOR, l'augmentation de $\Delta E_{D_{Mannitol}}$ est due uniquement au changement de structure de l'eau en fonction de la température.

Nous avons vu précédemment de quelle manière varient $\Delta E_{D_{CH_3OH}}$ et $\Delta E_{V_{CH_3OH}}$ en fonction de la température.

Puisque $\Delta E_{D_{\gamma HCH}}$ varie de 0,7 K cal.mole⁻¹, dans les mêmes conditions, cette variation n'est due qu'à un changement du mécanisme de la diffusion du γHCH . Nous pouvons retenir la première hypothèse d'EYRING : aux températures supérieures, l'entité diffusante est une molécule simple de γHCH ; lorsque la température diminue, il se forme à partir de t° C $\simeq$ 17° C des paires de molécules temporairement associées dont la diffusion s'ajoute à celles des molécules simples.

B - ETUDE DE LA VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION
DU γ HCH EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS

Nous avons fait diffuser une série de solutions méthanoliques de γ HCH dans des contre-solutions dont les concentrations respectives sont :

$$\frac{1}{0} \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{5}{4} \cdot \frac{6}{5} \text{ grammes de } \gamma\text{HCH pour 100 ml.}$$

Les valeurs des concentrations moyennes $\bar{c}$ sont respectivement :

0,5 - 1,5 - 2,5 - 3,5 - 4,5 - 5,5 grammes de γ HCH pour 100 ml.

Les concentrations sont limitées par la solubilité du γ HCH dans le méthanol (cf chapitre I).

Les résultats sont consignés dans le tableau 21 :

- TABLEAU 21 -

$\bar{c} \times 10^2 \text{ g. ml}^{-1}$	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
$t^\circ \text{ C}$	25,4	25,4	25,3	25,0	24,9	25,0
$\frac{\Delta n}{\Delta c} \times 10^2 \text{ ml. g}^{-1}$	14,3	14,4	14,4	14,4	14,3	14,4
$D_{\gamma\text{HCH}} \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	14,3	13,8	13,3	12,8	12,5	12,3

Les indices de réfraction des solutions du γ HCH à 25° C par rapport à l'air et pour la raie D du sodium ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

- TABLEAU 22 -

$C \cdot 10^2 \text{ g. ml}^{-1}$	0	1	2	3	4	5	6
n_D	1,326 ₆	1,328 ₀	1,329 ₄	1,330 ₉	1,332 ₄	1,333 ₈	1,335 ₂

La figure 7 montre que les variations de n_D avec C sont linéaires. Les valeurs de $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ déterminées interférométriquement sont en bon accord avec les résultats ci-dessus. (Tableau 2I)

Les valeurs des coefficients de diffusion ramenées à 25° C à l'aide de la formule (5) valable pour de faibles écarts de températures sont données dans le tableau 23 et représentées sur la figure 8.

- TABLEAU 23 -

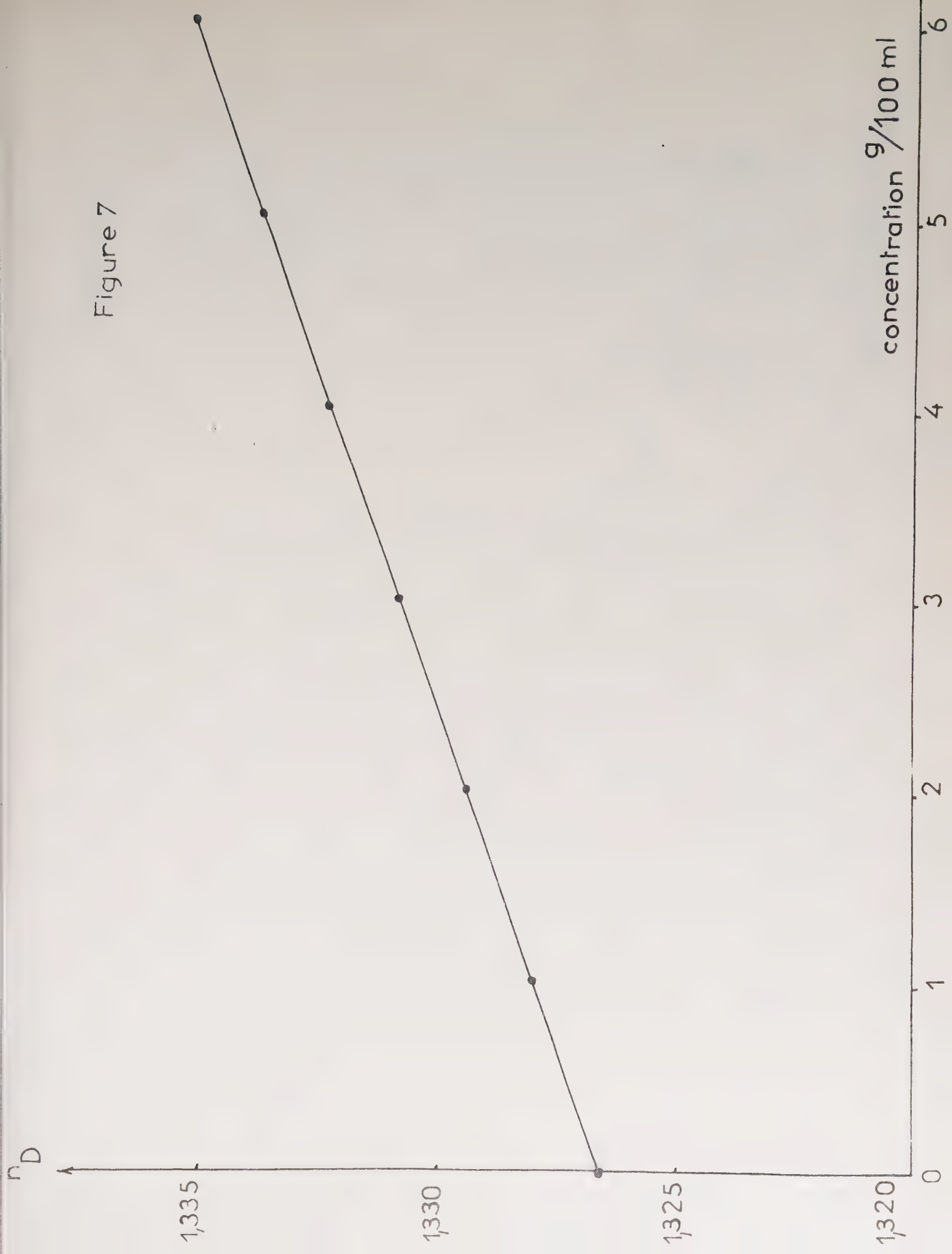
$\bar{C} \cdot 10^2 \text{ g. ml}^{-1}$	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
$D_{\text{YHCH}} \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	14,2	13,7	13,2	12,8	12,5	12,3

Nous avons vu au chapitre II que la formule $D = \frac{k T}{f}$ avec $f = K\gamma$ représente correctement les faits expérimentaux avec des valeurs choisies de f . Le coefficient K ne dépend que des dimensions moléculaires du soluté dans le cas de solutions idéales. La comparaison des résultats expérimentaux avec la formule (32) n'est pas possible car nous ne connaissons pas, à priori, la valeur du coefficient f et sa variation avec les concentrations des solutions. Par contre, la comparaison avec la formule (35) est possible à la condition de connaître :

- la valeur de la viscosité des solutions pour chaque concentration
- la valeur du coefficient d'activité du YHCH pour chaque concentration ou sa variation avec la concentration qui nous permet d'évaluer le rapport $\frac{d \text{ Log } a}{d \text{ Log } C}$.

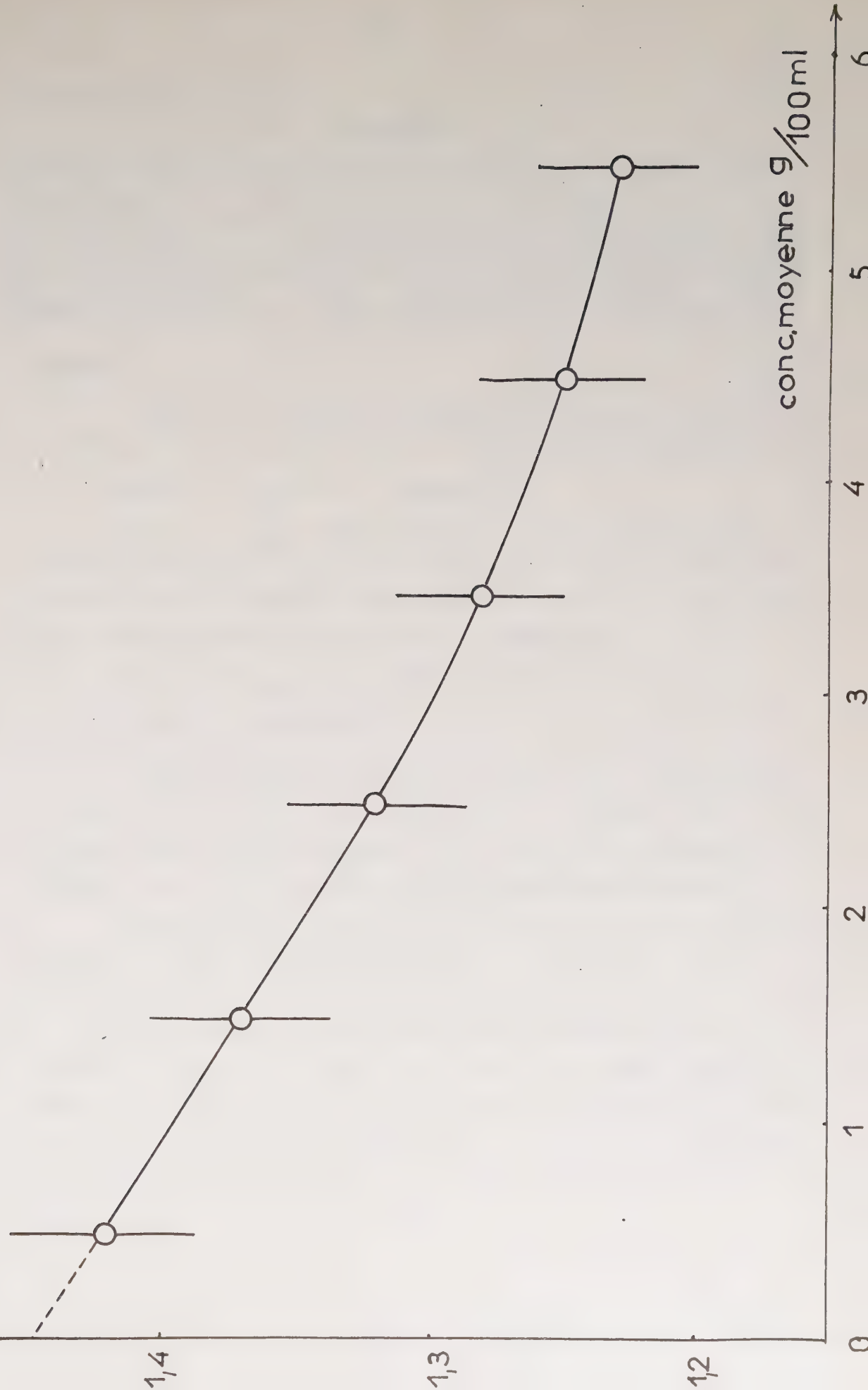
a) - Les viscosités de différentes solutions ont été mesurées à 25° C. Nous avons calculé -en prenant comme référence la valeur de D_{YHCH} à la concentration de 1 %- les valeurs des coefficients de diffusion correspondantes, d'après la formule (5) en supposant le coefficient d'activité γ égal à 1. Les résultats sont consignés

Figure 7



$\chi_{HCH} \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

Figure 8



dans le tableau 24.

- TABLEAU 24 -

$C \cdot 10^2 \text{ g.ml}^{-1}$	0	1	2	3	4	5
$\eta \times 10^3 \text{ poise}$	5,45	5,54	5,62	5,69	5,77	5,85
$D_{\gamma\text{HCH}}^{\text{calc.}} \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	14,2	13,9	13,7	13,6	13,4	13,2

Remarque :

La figure 10 représente les variations de $D_{\gamma\text{HCH}}$ en fonction de la viscosité du milieu dans lequel diffusent les molécules de γHCH :

Courbe 1 : $D_{\gamma\text{HCH}}$ exp. (tableau 23)

Courbe 2 : $D_{\gamma\text{HCH}}$ dont les valeurs ont été déterminées à partir de la variation de $D_{\gamma\text{HCH}}$ en fonction de la viscosité du méthanol représentée par la figure 9, résultant de l'étude de la variation de $D_{\gamma\text{HCH}}$ dans le méthanol en fonction de la température.

Courbe 3 : $D_{\gamma\text{HCH}}$ calc. (tableau 24)

La figure 10 montre que :

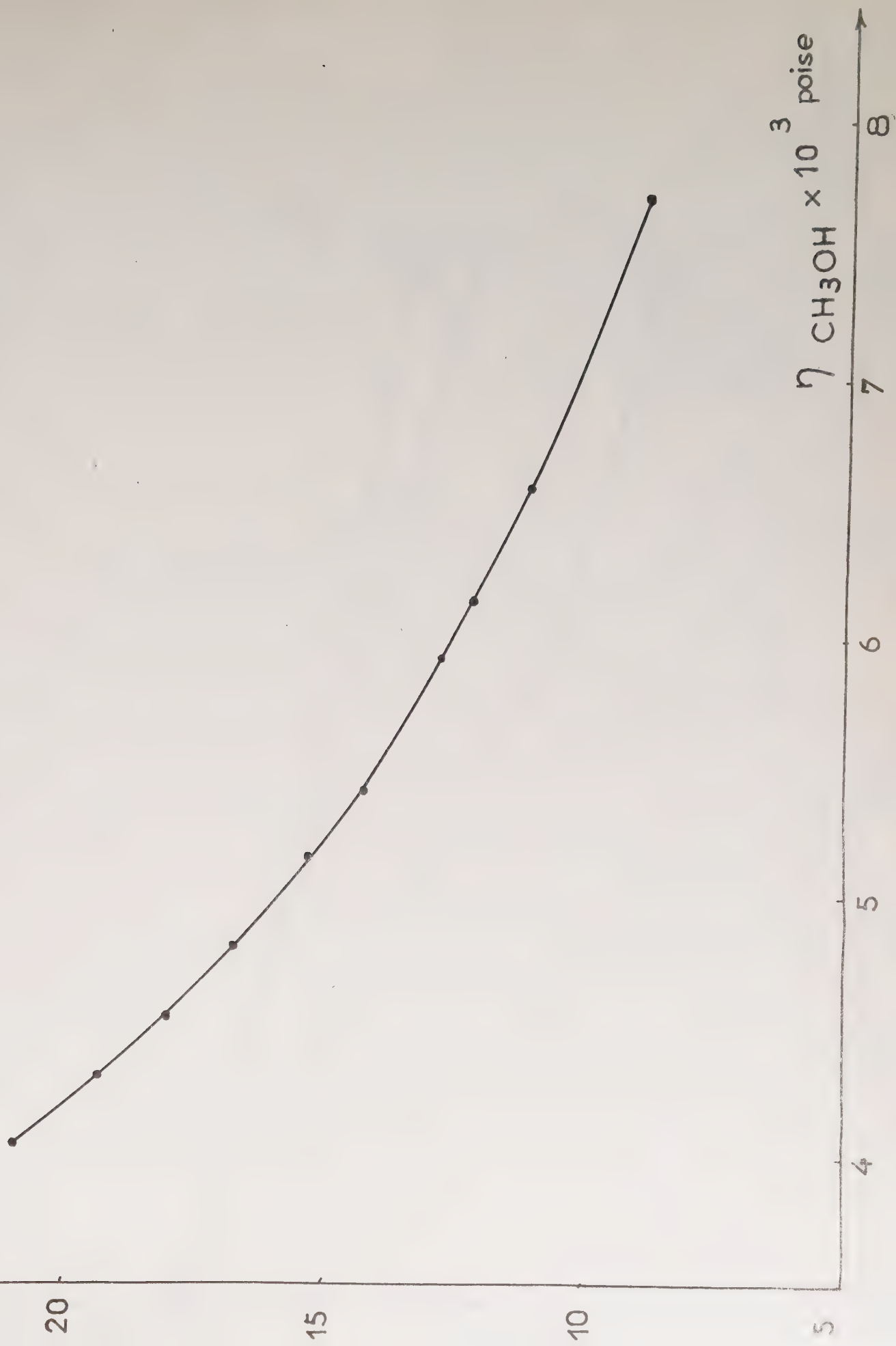
- lorsque le γHCH diffuse dans le méthanol pur, les variations de $D_{\gamma\text{HCH}}$ en fonction de $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ obéissent à la relation $\frac{T}{D\eta} = C^{\text{ste}}$. Le faible écart entre les courbes 2 et 3 résulte de la diminution de l'énergie des molécules du γHCH lorsque la température diminue.

- lorsque le γHCH diffuse au sein de ses solutions, la relation $\frac{T}{D\eta} = C^{\text{ste}}$ n'est plus vérifiée.

b) - La méthode la plus directe pour déterminer les coefficients d'activité d'un soluté, à une température donnée, est de mesurer les différences de pression de vapeur Δp_s entre les solutions et le solvant à cette température. Le calcul montre que pour le système γHCH /méthanol, à 25° C et dans le domaine de concentration considéré, Δp_s est telle que :

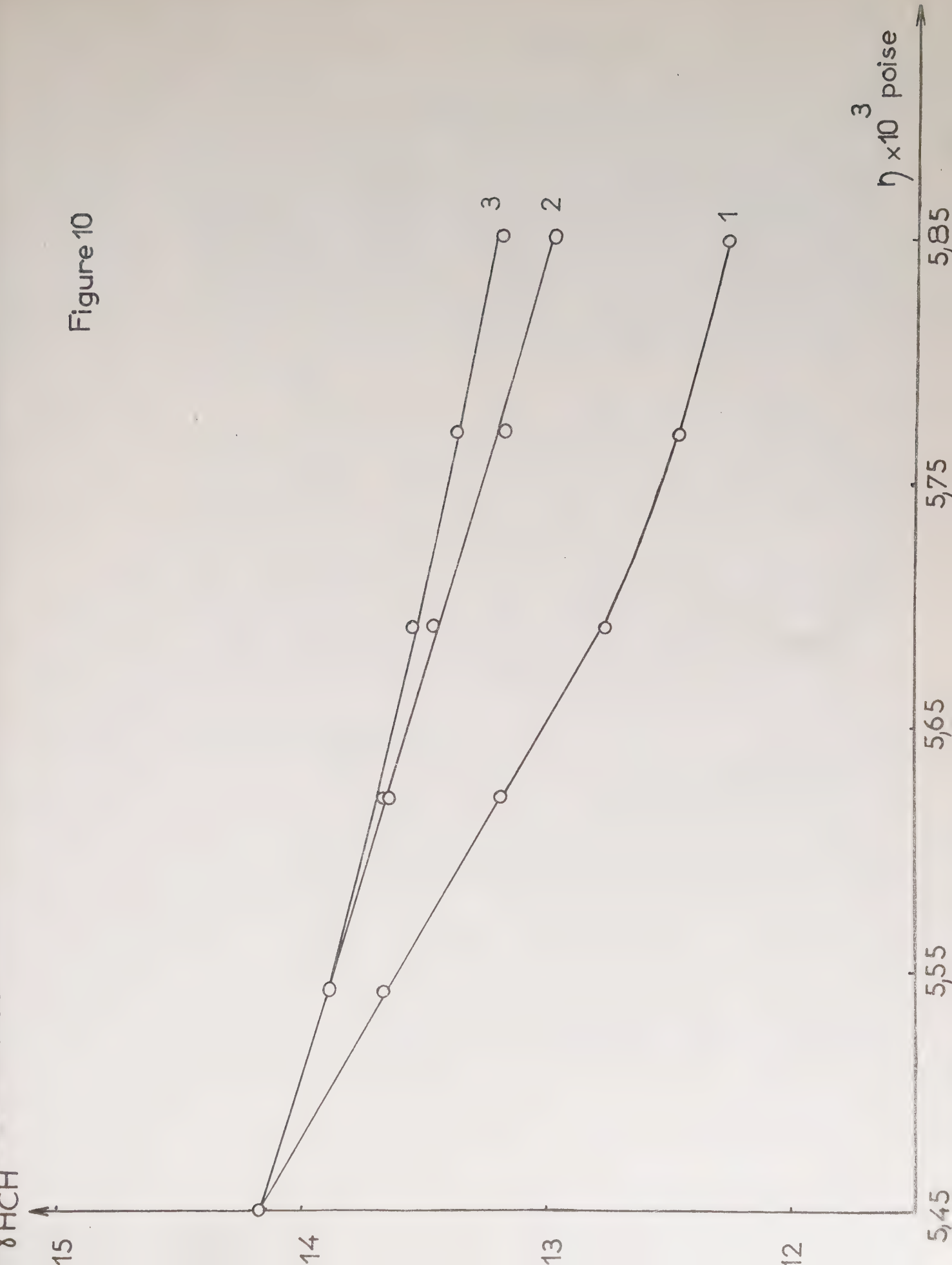
$D_{HCH} \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ sec}$

Figure 9



$D_{HCH} \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}$

Figure 10



$$0 \leq \Delta p_s \leq 1,1 \text{ mm de mercure.}$$

C'est donc une différence de pression de l'ordre du mm de mercure au maximum qu'il s'agit de mesurer à 5×10^{-2} mm près si l'on veut que l'erreur relative soit de 5 %. En raison du pouvoir dissolvant du méthanol et compte tenu de ce qui précède, nous ne pouvons utiliser les appareillages classiques, à l'aide desquels les Δp_s sont mesurées avec des manomètres différentiels à huile ou à mercure.

Une méthode classique pour déterminer le coefficient d'activité d'un soluté est l'ébulliométrie dont le principe a été exposé au chapitre III. Bien que les mesures soient faites, par définition, à la température d'ébullition des solutions, nous admettons que si, pour une certaine concentration, le coefficient d'activité γ est égal ou supérieur à 1, il en est au moins de même pour une température inférieure et pour la même concentration : en effet, les interactions soluté/solvant et soluté/soluté décroissent et croissent respectivement lorsque la température diminue.

Résultats expérimentaux -

La gamme de concentrations des solutions étudiées est :

0 à 179,7 g. de γ HCH pour 1000 g. de méthanol.

Les coefficients d'activité ont été calculés dans la gamme de fractions molaires :

0,002 à 0,018 pour le γ HCH

0,982 à 0,998 pour le méthanol

Les résultats sont consignés dans le tableau 25 et représentés sur la figure 11.

coeff. d'activité

Figure 11

1-Isomère γ

2-CH₃OH



fr. mol. CH₃OH
fr. mol. Is. γ

- TABLEAU 25 -

Fractions molai- res γ HCH	$\Delta\theta^\circ \text{ K}$	Coefficient d'activité du méthanol	Coefficient d'activité du γ HCH
0,002	0,050	1,0000	1,00
0,004	0,098	1,0000	1,00
0,006	0,146	1,0000 ₃	1,01
0,008	0,193	1,0002	1,03
0,010	0,233	1,0004	1,07
0,012	0,273	1,0009	1,11
0,014	0,313	1,0013	1,14
0,016	0,353	1,0018	1,17
0,018	0,393	1,0022	1,20

Les solutions du γ HCH sont idéales dans les conditions expérimentales jusqu'à ce que la fraction molaire en γ HCH soit égale à 0,004. Au-delà de cette valeur, les coefficients d'activité sont supérieurs à 1.

Nous sommes donc dans le cas d'un écart positif par rapport à la loi de RAOULT. En d'autres termes, les molécules de même espèce tendent à se rassembler, les molécules d'espèces différentes à se repousser. Si $f_{\gamma,\gamma}$, $f_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{OH}}$ et $f_{\gamma,\text{CH}_3\text{OH}}$ sont les forces d'attraction respectives entre :

- les molécules du γ HCH
- les molécules du méthanol
- les molécules du γ HCH et du méthanol,

nous pouvons écrire :

$$f_{\gamma,\gamma} > f_{\gamma,\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$f_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{OH}} > f_{\gamma,\text{CH}_3\text{OH}}$$

Nous avons calculé les valeurs de $\frac{d \text{ Log } a}{d \text{ Log } c}$ déduites des valeurs de $D_{\gamma\text{HCH}}$ expérimentales à partir de la formule (35) avec :

$$D_0 = D_{\gamma\text{HCH}} \text{ pour } c = 1.10^{-2} \text{ g. ml}^{-1}$$

$$D = D_{\gamma\text{HCH}} \text{ pour } c = 1-2-3-4-5-6. 10^{-2} \text{ g. ml}^{-1}$$

$$\eta_0 = \text{Viscosité du méthanol}$$

$$\eta = \text{Viscosité des solutions pour } c = 1-2-3-4-5.10^{-2} \text{ g. ml}^{-1}$$

Les résultats sont consignés dans le tableau 26.

- TABLEAU 26 -

$c . 10^2 \text{ g. ml}^{-1}$	1	2	3	4	5	6
$\frac{d \text{ Log } a}{d \text{ Log } c}$	1	0,98	0,96	0,94	0,93	0,92

$$\text{Ils montrent que } \frac{d \text{ Log } a}{d \text{ Log } c} \leq 1$$

Or, les variations de γHCH en fonction de c^* (tableau 25, fig.11) indiquent :

$$\frac{d \text{ Log } a}{d \text{ Log } c} \geq 1 \quad (\text{avec } a = \gamma c)$$

Etant donné ce qui précède, l'expression de GORDON n'est pas applicable au système γHCH /méthanol. Si cette expression est en accord avec certains résultats expérimentaux -exemple diffusion du saccharose en solution diluée dans l'eau (100)- elle n'est plus valable pour des systèmes au sein desquels sont susceptibles de se produire de fortes interactions moléculaires (101, 102, 103) et, en particulier, dans les cas où il y a soit association des molécules du soluté et du solvant -exemple système saccharose/eau pour de fortes concentrations en saccharose (104)- soit association des molécules du soluté -exemple système méthanol/benzène (105)-.

* c est exprimé ici en fractions molaires x . Notons qu'à 25° C , pour $c = 6 \times 10^{-2} \text{ g. ml}^{-1}$, $x = 8,6 \times 10^{-3}$.

D'autre part, nous avons calculé les volumes molaires apparents du γ HCH pour chaque concentration et à 25° C.

Si ρ_s est la masse volumique de la solution à 25° C en $\text{g.}(\text{cm}^3)^{-1}$

ρ_o est la masse volumique du méthanol à 25° C en $\text{g.}(\text{cm}^3)^{-1}$

C est la concentration de la solution en grammes pour 100 ml

M est la masse moléculaire du γ HCH,

le volume molaire apparent à 25° C du γ HCH est donné par :

$$V_{M \text{ ap. } \gamma\text{HCH}} = \frac{M}{\rho_o} - \frac{100 (\rho_s - \rho_o) M}{C \rho_o} \quad (56)$$

Les résultats sont consignés dans le tableau 27 et représentés sur la figure 12.

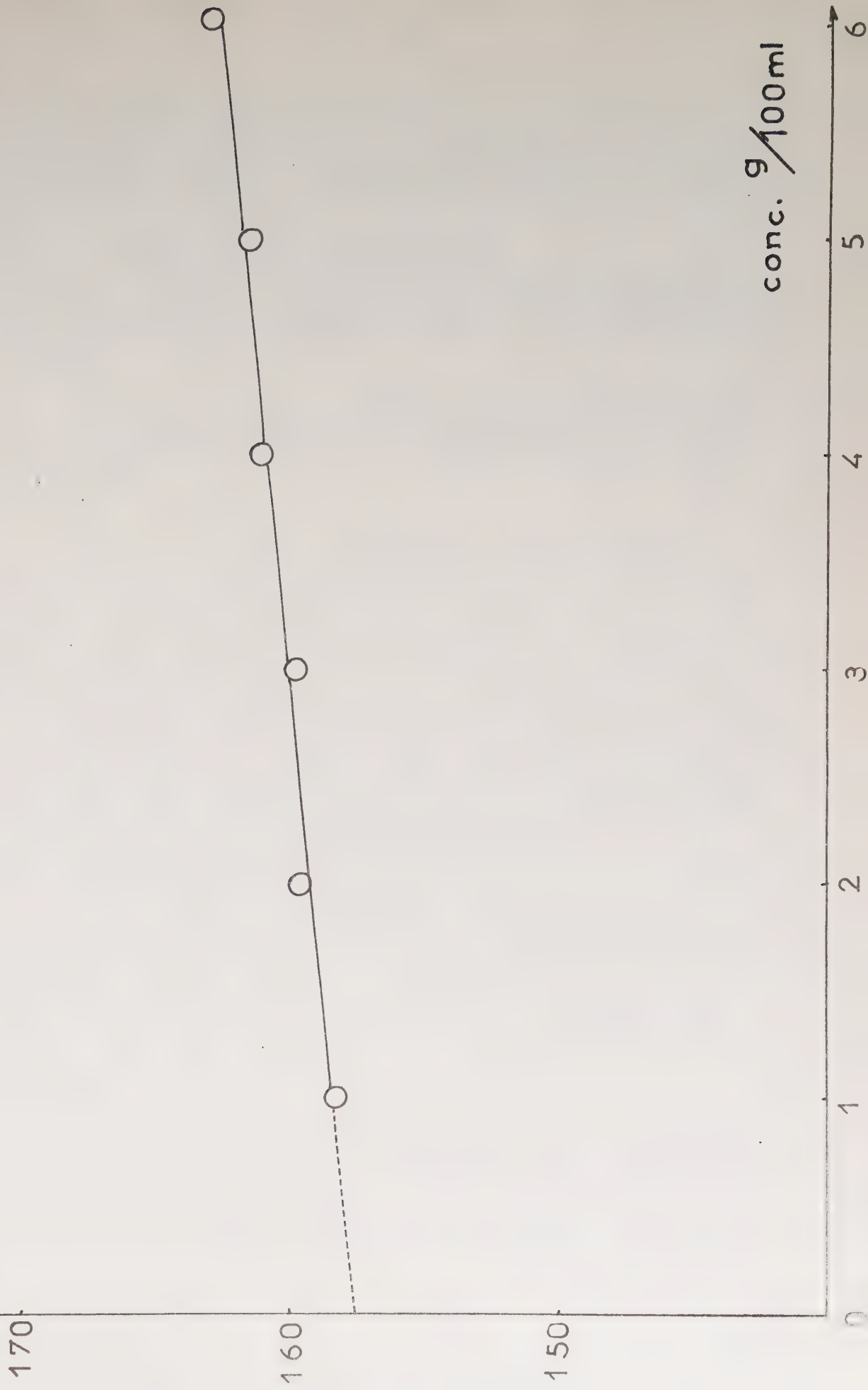
- TABLEAU 27 -

C g/100 ml	1	2	3	4	5	6
$\rho_s \text{ g.}(\text{cm}^3)^{-1}$	0,7922	0,7978	0,8035	0,8090	0,8146	0,8207
$V_{M \text{ ap. } \gamma\text{HCH}} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$	158,3	159,6	159,7	161,0	161,4	162,7

La figure 12 montre qu'à dilution infinie, $V_{M \text{ ap. } \gamma\text{HCH}} = 157,4 \text{ cm}^3$ alors que le volume molaire du γ HCH à l'état solide est $157,2 \text{ cm}^3$. Ainsi, à dilution infinie, les molécules du γ HCH ont sensiblement le même volume à l'état dissous qu'à l'état solide. Nous remarquons cependant que lorsque la dilution du γ HCH n'est pas infinie, le volume molaire apparent du γ HCH à l'état dissous est supérieur au volume molaire du γ HCH à l'état solide. Ce phénomène est caractéristique des systèmes qui présentent une déviation positive par rapport aux lois de RAOULT. Si $\Delta\rho$ est la différence entre les masses volumiques théoriques et expérimentales des solutions, nous avons $\Delta\rho > 0$. Nous avons vu d'autre part que dans les mêmes conditions $\gamma_{\gamma\text{HCH}}$ est supérieur à 1. Donc si Δp est la différence entre les pressions de

$\bar{\nu}_{\text{Map. } \delta \text{HCH}_2} \text{ cm}^{\circ} / \text{mole}$

Figure 12



vapeur partielles théoriques et expérimentales, nous avons $\Delta p < 0$. HURWIC (106) en étudiant les interactions moléculaires dans les systèmes liquides constate en général que Δp et $\Delta \rho$ satisfont à la relation:

$$\Delta p \cdot \Delta \rho < 0 \quad (57), \quad \text{avec}$$

$\Delta p > 0$, $\Delta \rho < 0$ pour les systèmes présentant un écart négatif par rapport aux lois de RAULT et $\Delta p < 0$ et $\Delta \rho > 0$ dans le cas inverse.

En résumé, nous avons montré au cours de l'étude de l'évolution des solutions du γ HCH dans le méthanol en fonction de la concentration que :

$$-f_{\gamma, \gamma} > f_{\gamma, \text{CH}_3\text{OH}}$$

$$-f_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{OH}} > f_{\gamma, \text{CH}_3\text{OH}}$$

ce qui rejette la possibilité de la solvatation des molécules du γ HCH.

D'autre part, compte tenu de la contribution de la viscosité, le volume moyen -calculé à partir de la valeur du coefficient de diffusion du γ HCH- de l'entité diffusante à la concentration moyenne 5,5 g/100 ml est supérieure de 26 % à celui de l'entité diffusante correspondant à la concentration moyenne 0,5 g/ml.

En considérant à la fois ce qui précède et la conclusion formulée au paragraphe A de ce chapitre, nous pouvons supposer la formation temporaire de paires de molécules de γ HCH dont la proportion croît avec la concentration. Ce résultat est compatible avec le moment dipolaire élevé de la molécule de γ HCH (cf. chapitre II).

Remarques -

Nous avons vu au chapitre II l'influence de la polydispersité sur les courbes $c = F(x)$ et $\frac{dc}{dx} = f(x)$. PEARSON (107) a proposé une méthode d'analyse des courbes $\frac{dc}{dx} = f(x)$ dans le cas où elles sont symétriques mais non gaussiennes, c'est-à-dire

qu'elles sont la somme des courbes gaussiennes résultant de la diffusion de plusieurs solutés. La méthode de PEARSON a été développée, dans le cas de la diffusion simultanée de deux solutés, par NEURATH (108). Cependant, ces méthodes ne donnent pas de résultats valables dans les conditions particulières suivantes :

- a) - les coefficients de diffusion des divers solutés ont des valeurs proches,
- b) - un ou plusieurs solutés sont en faibles proportions par rapport aux autres.

Le cas des courbes asymétriques et non gaussiennes est beaucoup plus complexe. D'après BECKMANN et ROSENGERG (109), si ces courbes peuvent mettre en évidence la polydispersité, elles ne permettent pas de la déterminer.

CARASSITI (110) a constaté que la méthode de NEURATH appliquée à des courbes $\frac{dc}{dx} = f'(x)$ symétriques mais non gaussiennes, données directement à partir de la diffusion simultanée de deux solutés 1 et 2, n'est plus valable si $\frac{D_2}{D_1} = 0,9$, les solutés 1 et 2 étant en proportions égales.

Soient :

- $D_1 \gamma_{HCH}$ le coefficient de diffusion d'une molécule simple de γ_{HCH}
- $D_2 \gamma_{HCH}$ le coefficient de diffusion d'une molécule double de γ_{HCH}
- $r_1 \gamma_{HCH}$ le rayon d'une molécule simple de γ_{HCH}
- $r_2 \gamma_{HCH}$ le rayon d'une molécule double de γ_{HCH}

En admettant que $r_1 \gamma_{HCH} = 2 r_2 \gamma_{HCH}$ et que la relation $\frac{D_1 \gamma_{HCH}}{D_2 \gamma_{HCH}} = \frac{r_2 \gamma_{HCH}}{r_1 \gamma_{HCH}}$ est vérifiée, nous avons : $\frac{D_2 \gamma_{HCH}}{D_1 \gamma_{HCH}} = 0,8$

D'autre part, la valeur de la pente de la tangente en un point des courbes expérimentales $c = \bar{f}(x)$ ne peut être déterminée qu'avec une erreur relative égale à 5 % au minimum.

Dans tous les cas, les points $a_{t,x}$ se distribuent de part et d'autre d'une droite moyenne, avec des écarts dont les valeurs sont égales aux erreurs de dépouillement. Nous avons établi quinze transformées linéaires des diagrammes de diffusion, deux

d'entre elles sont données à titre d'exemple et constituent les figures 13 et 14.

Compte tenu de ce qui précède, la seule étude de la forme des diagrammes de diffusion ne peut permettre de préciser les états d'association ou de non association des molécules de γ HCH.

Figure 13

Conc. moy. 0,5 g/100ml

Température 34,2 °C

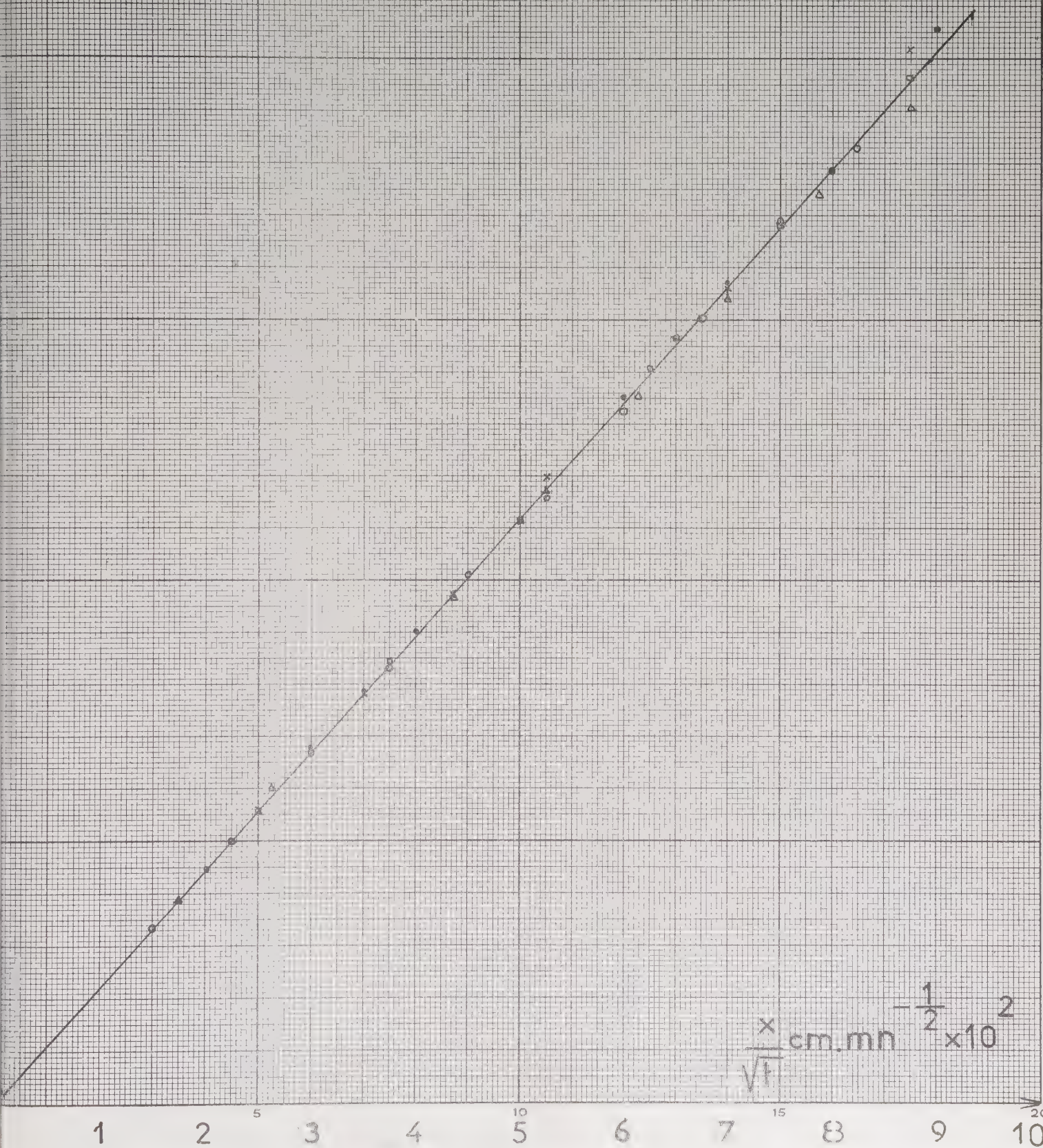
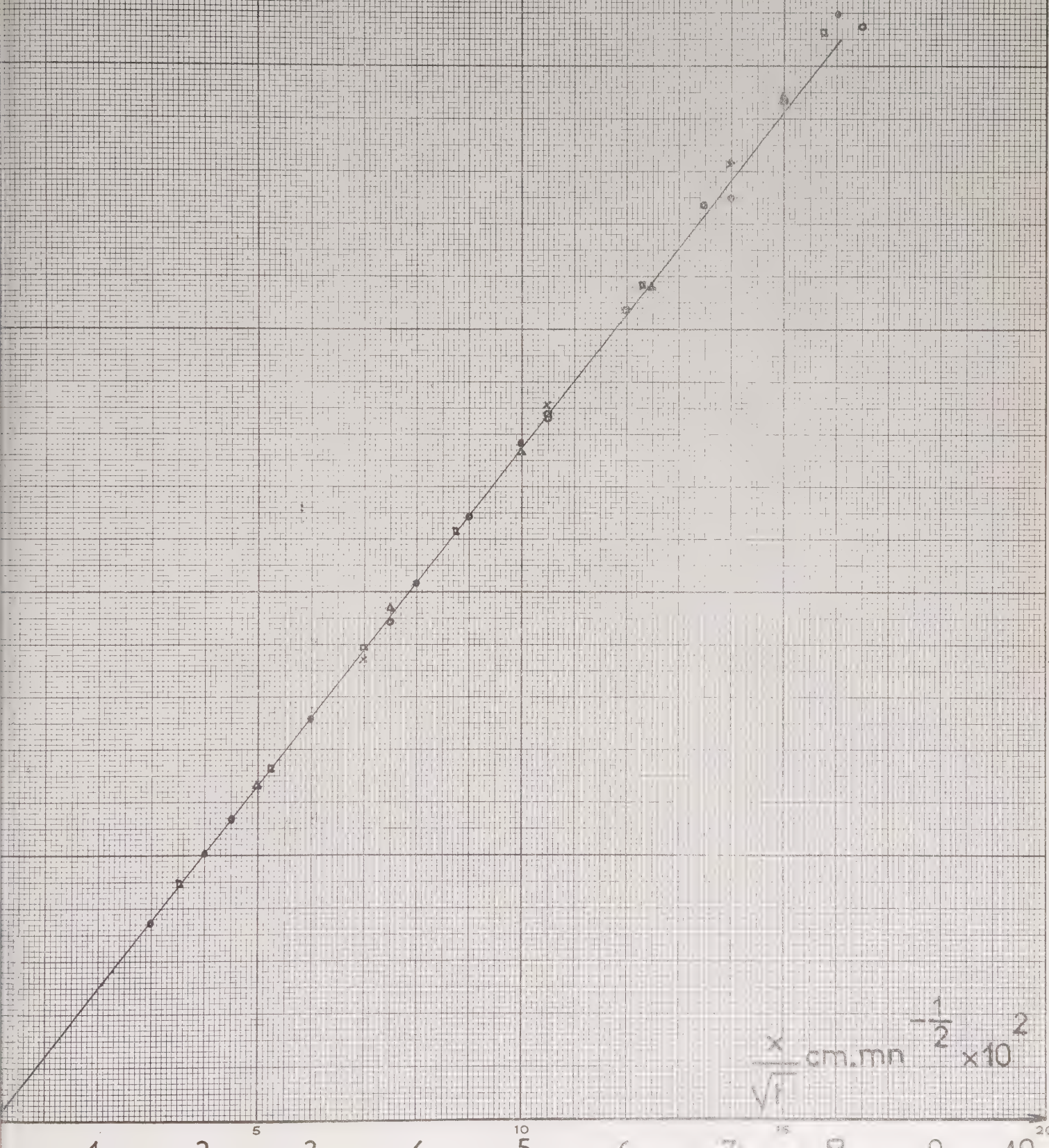


Figure 14

Conc. moy 3,5 g/100ml

Température 25°C



- Chapitre V -

- Conclusion -

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons montré que dans le système isomère γ de l'hexachlorocyclohexane/_{méthanol}, les interactions soluté/_{soluté}, ou solvant/_{solvant} sont supérieures aux interactions soluté/_{solvant}. L'hypothèse d'une solvation des molécules de γ HCH se trouve infirmée.

Les variations du coefficient de diffusion du γ HCH dans le méthanol entre 48,8° C et 3,4° C manifestent une augmentation de l'énergie d'activation de diffusion de 0,7 Kcal.mole⁻¹ entre 17° C et 3,4° C. Dans les mêmes conditions de température, l'énergie d'activation d'écoulement visqueux du méthanol est sensiblement constante.

La décroissance du coefficient de diffusion du γ HCH en fonction de la concentration moyenne des solutions est supérieure à celle due à l'augmentation correspondante de la viscosité du milieu : la relation $\frac{T}{D\eta} = C^{ste}$ n'est pas vérifiée; cette relation n'est satisfaite que lors de la diffusion dans le méthanol. L'expression de GORDON ne rend pas compte des résultats expérimentaux. On constate que le γ HCH diffuse comme si le volume de l'entité diffusante à la concentration moyenne $5,5.10^{-2}$ g.ml⁻¹ est supérieure de 26 % à celui correspondant à la concentration moyenne $0,5.10^{-2}$ g.ml⁻¹.

L'étude de la diffusion en fonction de la température et de la concentration nous a conduit, en nous basant plus particulièrement sur le concept d'EYRING, à admettre la formation de paires de molécules de γ HCH. Leur existence se manifeste déjà pour des teneurs bien inférieures à la saturation.

=====

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - WEED A. Soap. Sanit. Chemicals. 23 . 115 (1947)
- 2 - DEWAAL H.L. Brit. May. 24 . 637 (1950)
- 3 - SEIJIRO.NAKAI, TOSHIRO FUJISHIMA. Chuo Chemicals Co. Japan.
8849 Oct. 1(1959)
- 4 - KRAUZE S. PRZYBYLSKI-E. TWOREK. R. Rozniki.Panstwowego
Zakladu Kig. 1. 3(1950)
- 5 - MAYER E. ZOTTA M. Oster. Chem. Ztg. 51 81 (1950)
- 6 - LIVINGSTON A.M. Chem.Wbl. Nederl. 47 619 (1951)
- 7 - SLADE R.E. Chim. Ind. London. 40 102 (1945)
- 8 - SLADE R.E. Chim. Ind. London. 40 314 (1945)
- 9 - AEPLI O.T. MUNTER P.A. GALL J.F. Ann. Chem. 20 610 (1948)
- 10 - MOLCHANOV A.V. BEZOBRAZOV Yu.N. ABRAMYAN E.P. U S.S.R.
130. 501. 5. Aug. (1960)
- 11 - Communication personnelle de la Société PROGIL.
- 12 - TOBA G.H. Rev. Chim. Bucharest. 11 486 (1960)
- 13 - GOLEBIOVSKY J. Inst. Przenysiu. Organiczego. Pol. 43 146
May (1960)
- 14 - Communication personnelle de la Société PROGIL.
- 15 - WEISSBERGER A. Technique of Organic Chemistry Organic Solvents
Volume VII. Interscience Publishersp.90 (1955)
- 16 - HODGMAN C.D. Handbook of Chemistry and Physics.
Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland.Ohio.
p.2185 (1960)
- 17 - KOLKA J.A. ORLOFF H.D. GRIFFING M.E. J. of.Am. Chem.Soc. 76 3940
(1954)
- 18 - KANDA Y. J. of. Am. Chem. Soc. 82 3085 (1960)
- 19 - DAASCH L.W. Annal. Chem. 19 779 (1947)

- 20 - KAUER K.C. DUVALL R.S. ALQUIST F.N. Ind. Eng. Chem. 39 1335
(1947)
- 21 - BRITTON E.C. ALQUIST F.N. KAUER K.C. U.S. Patont.2,628,260
Feb. 10 (1953)
- 22 - KATO S. Yuki.Gosei.Kagaku Shi. 7 163 (1949)
- 23 - MICHEL J. Thèse Montpellier (1961)
- 24 - KOFLER A. Chem. Berische 84 376 (1951)
- 25 - SLADE R.E. Chem. Ind. London 40 314 (1945)
- 26 - PHILLIPS M.A. Chem. Ind. London 48 516 (1953)
- 27 - NEGHERBON W.O. Handbook of toxicology, volume III 53,450
(1959)
- 28 - LORETAN M.F. Schweiz Min. Petrog.Mil. 32 111 (1949)
- 29 - LIND E.L. HOBES M.E. GROSS P.M. J. of Am. Chem. Soc. 72 4474
(1950)
- 30 - CRISTOL S.J. J. of Am. Chem. Soc. 71 1894 (1949)
- 31 - NORMAN W. Act. Chem. Scand. 4 251 (1950)
- 32 - MORINO Y. MIYAGAWA A.J. OIWA T. Botzu Kogaku 15 181 (1950)
- 33 - ORLOFF H.C. KOLKA J.A. KALLINGAERT G. CRIFFING M.E. KERR E.R.
J. of Am. Chem. Soc. 75 4243 (1953)
- 34 - VAN VLOTEN G.W. KUISSINK C.A. STRIJK B. BIJVOET J.M.
Act. Cryst. 3 139 (1950)
- 35 - RIEMSCHEIDER R. Zeit. f. Naturforschung 10b. 605 (1950)
- 36 - FICK A. Ann. Phys. 94 59 (1855)
- 37 - BORN M. Nature 159 251 (1947)
- 38 - YANG M.L. Proc. Roy. Soc. London A 198 (1949)
- 39 - KIRKWOOD G.T. J. Chem. Phys. 14 180 (1946)
- 40 - EINSTEIN A. Ann. der Phys. 19 371 (1906)
- 41 - GLASSTONE S. LAIDLER K.J. EYRING H. The theory of rate
Process. N.Y. and London (1941)

- 42 - ALTENBOURG K. Z.Phys. Chem. 69 199 (1952)
- 43 - OTTAR B. J.Chim. Phys. 54 857 (1957)
- 44 - PANTCHENKOF G.M. J.Chim. Phys. 54 931 (1957)
- 45 - HOUGHTON G. J. of Chem.Phys. 40 1628 (1964)
- 46 - STOKES G.G. Camb. Trans. 9 8 (1851)
- 47 - DE GUZMAN J. Anales Soc. Espan.Fis.Quim. 11 353 (1913)
- 48 - FRENKEL I. Z.Phys.35.652 (1926) Kinetik Theory of Liquids
Oxford (1946)
- 49 - EYRING H. J.Chem.Phys. 4 283 (1936)
- 50 - EYRING H. HIRSCHFELDER J. J.Phys.Chem. 41 219 (1937)
- 51 - KINCAID J.F. EYRING H. J.Chem.Phys. 6 620 (1938)
- 52 - ANDREWS W. J. of Am. Chem.Soc. 51 759 (1929)
- 53 - POWELL R.E. ROSEVAERE W.E. EYRING H. Ind. Eng. Chem.
33 430 (1941)
- 54 - NERNST W. Z. Phys. Chem. 2 613 (1888)
- 55 - LANGMUIR I. Phys. Rev. 20 113 (1922)
- 56 - ONSAGER L. FUOSS R.M. Phys. Rev. 37 405 (1931)
38 3265 (1931)
- 57 - HARTLEY G.S. CRANK J. Trans.Far. Soc. 45 801 (1949)
- 58 - DE GROOT S.R. J. Chim. Phys. 54 851 (1957)
- 59 - JOST W. Diffusion in Solids, Liquids, Gas Ac.Press.Inc.Publ.
N.Y. London p.170, p.214 (1960)
- 60 - BRINKMAN H.C. Proc. Acad. Amst. 50 618 (1947)
- 61 - BURGERS J.M. Proc. Acad. Amst. 44 1905 (1941)
- 62 - KIRKWOOD J.G. RISEMAN J. J. of Phys.Chem. 16 565 (1948)
- 63 - DEBYE P. BUECHE A.M. J. of Phys.Chem. 16 573 (1948)
- 64 - GORDON A.R. J. Chem. Phys. 5 522 (1937)

- 65 - DAUNE M. Thèse Strasbourg (1958)
- 66 - CRANK J. ROBINSON C. Proc. Roy. Soc. A. 204-549 (1951)
- 67 - STOKES R.H. Trans. Far. Soc. 48 887 (1952)
- 68 - FUJITA H. Text. Res. 22 757 (1952)
- 69 - BOLTZMANN L. Wied. Ann. 53 959 (1894)
- 70 - MOREAU J.J. Public. Scient. Techn. Min. de l'Air. Actes du
Colloque sur la Diffusion. Montpellier 9. (1955)
- 71 - DUNLOP P.J. GOSTING J.L. J. of Am. Chem. Soc. 77 5235 (1955)
- 72 - LAMM O. Acta. Chem. Scand. 6 1331 (1952)
- 73 - ONSAGER L. Ann. N.Y. Acad. Sci. 46 241 (1945)
- 74 - CLARKE D.M. DOLE M. J. of Am. Chem. Soc. 76 3745 (1956)
- 75 - BEVILACQUA F.B. BEVILACQUA M.M. WILLIAMS J.W.
Ann. N.Y. Acad. Sci. 46 309 (1945)
- 76 - JOHNSON P.A. BABB A.L. Chem. Rev. 56 387 (1956)
- 77 - GEDDES A.L. PONTIUS R.B. Technique of Org. Chem. Weissberger
Volume I - Interscience Publisher N.Y. p. 916 (1960)
- 78 - TERRA P. Thèse Lyon (1956)
- 79 - TERRIER J. Thèse Lyon (1959)
- 80 - LECLERC J. Thèse Lyon (1961)
- 81 - ANTWEILLER H.J Chem. Eng. Techn. 24 5284 (1952)
- 82 - LANASPEZE P. Thèse Lyon (1960)
- 83 - MANGE M. LEHUREAU J. NORMAND J. EYRAUD C. : C.R. 256 3462
(1963)
- 84 - FREUND L. Centre de Recherches sur les Macromolécules.
Strasbourg.
Communication personnelle.
- 85 - DAUNE M. FREUND L. SCHEIBLING G. J. Chim. Phys. 54 924 (1957)
- 86 - SCHEIBLING G. J. Chim. Phys. 47 688 (1950)

- 87 - SCHON M.G. SCHULZ G.V. Z. Phys.Chem. 2 197 (1954)
- 88 - EWELL R.H. EYRING H. J. Chin. Phys. 5 726 (1937)
- 89 - PARTINGTON J.R. HUDSON R.F. BAGNAL K.W.
J. Chim. Phys. 55 77 (1958)
- 90 - PARTINGTON J.R. An.advanc. Treat. of Physical Chemistry
Liquid States Longmans Vol.II p.161 (1955)
- 91 - Tables de LANDOLT et BORNSTEIN. citées par PARTINGTON
(cf. Réf.90) p.109
- 92 - Techniques de l'Ingénieur. C.MONTEIL. Constantes physico-
chimiques X.480 Paris (1955)
- 93 - BASSET Hydrodynamics 602. N.Y. (1945)
- 94 - SUTHERLAND W. Phil. Mag. 2 6 (1905)
- 95 - STEARN A.E. IRISH M. EYRING H. J.Phys. Chem. 44 981 (1940)
- 96 - TAYLOR H.S. J. Chem. Phys. 6 331 (1938)
- 97 - ROSSI C. BIANCHI E. Nature 189 822 (1961)
- 98 - WILKE C.R. Chem. Eng. Prog. 45 218 (1949)
- 99 - VAROQUI R. Thèse Strasbourg (1961)
- 100 - GOSTING L.J. MORRIS M.S. J. of Am. Chem. Soc. 71 1998 (1949)
- 101 - LYONS P.A. SANDQUEST C.L. J. of Am. Chem. Soc. 75 3896 (1953)
- 102 - GLADDEN J.K. DOLE M. J. of Am. Chem. Soc. 75 3900 (1953)
- 103 - DUNLOP P.J. GOSTING L J J. of Am. Chem. Soc. 75 5073 (1953)
- 104 - ENGLISH A.C. DOLE M. J. of Am. Chem. Soc. 72 3261 (1950)
- 105 - JOHNSON P.A. BABB A.L. J. Phys. Chem. 60 14 (1956)
- 106 - HURWIC C. Interactions moléculaires dans les systèmes liquides.
Académie Polonaise des Sciences. Centre Scientifique
Paris. Fascicule 23. Oct.(1961)
- 107 - PEARSON K. Trans. Roy. Soc. London A 185 (1894)
- 108 - NEURATH H. Chem. Revs 30 357 (1942)

109 - BECKMANN C.O. ROSENBERG L.J. Ann. N.Y. Acad. Sci. 46 329
(1948)

110 - CARASSITI V. J. Chim. Phys. 55 120 (1958)

111 - MILLS J.H. J. of Am. Chem. Soc. 31 1089 (1909)

=====

- TABLE DES MATIERES -

Pages :

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Produits utilisés. Revue bibliographique des propriétés physiques, structures cris- tallographiques, structures moléculaires du γ HCH et de divers isomères	3
A - Produits utilisés	4
B - Propriétés physiques, structures cris- tallographiques, structures moléculaires du γ HCH et de divers isomères	4
CHAPITRE II - Théories de la diffusion	12
A - Interprétations cinétiques de la dif- fusion	15
B - Interprétations thermodynamiques de la diffusion	22
CHAPITRE III - Techniques expérimentales	30
A - Détermination des masses volumiques..	31
B - Détermination des viscosités dyna- miques	32
C - Détermination des coefficients de dif- fusion	34
D - Détermination des coefficients d'acti- vité	38

- TABLE DES MATIERES (suite) -

Pages :

CHAPITRE IV - Résultats expérimentaux et leurs inter- prétations	42
A - Etude de la variation du coefficient de diffusion du γ HCH en fonction de la température	43
B - Etude de la variation du coefficient de diffusion du γ HCH en fonction de la concentration	58
CHAPITRE V - Conclusion	76
Conclusion	77

VU :

les membres du Jury ,

MM. C. EYRAUD
S. TEICHNER
G. VALLET
H. BENOIT

VU et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 16 février 1965

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

ERRATA

p. 31 - ligne 19 : au lieu de p lire Δp

p. 39 - ligne 16 : au lieu de $\text{Log } \gamma_s = \int_{x_0}^{\infty} d \text{Log } \gamma_0$ lire

$$\text{Log } \gamma_s = - \int_{x_s=0}^{x_s} \frac{x_0}{x_s} d \text{Log } \gamma_0$$

p. 68 - ligne 12 : au lieu de γ_{HCH} lire $\gamma \gamma_{HCH}$

p. 72 - ligne 24 : au lieu de $r_1 \gamma_{HCH} = 2 r_2 \gamma_{HCH}$ lire

$$r_1^3 \gamma_{HCH} = \frac{1}{2} r_2^3 \gamma_{HCH}$$

